

М. А. БЕЛЕНЬКИЙ,
А. Ф. ИВАНОВ

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ**

СПРАВОЧНИК



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1985

Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. Беленький М. А., Иванов А. Ф. М.: Металлургия, 1985. 288 с.

Справочник содержит сведения по электроосаждению защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий. Приведены новейшие данные по осаждению и применению металлов и сплавов, неметаллических неорганических и композиционных покрытий, а также другие материалы, использование которых способствует повышению уровня научно-технических разработок методов нанесения покрытий.

Особое внимание уделено новым методам подготовки поверхности металлоизделий перед нанесением покрытий, новым электролитам, используемым при никелировании, хромировании, цинковании и др., электролитам для нанесения драгоценных, редких и амфотерных металлов, технологии осаждения сплавов и композиций, нанесению неметаллических неорганических покрытий на магний, титан, хром, алюминий, свинец, германий и другие металлы.

Для инженерно-технических работников цехов металлопокрытий, научно-исследовательских и проектных организаций, занимающихся вопросами разработки технологических процессов нанесения покрытий, их выбора и применения. Ил. 3. Табл. 161. Библиогр. список: 47 назв.

Б 270407000—082
040(02)—85 73—85

© Издательство «Металлургия», 1985

Предисловие	8
Глава 1. Общие сведения	9
1.1. Сведения по хямни	9
1.2. Характеристики электрохимических процессов	11
1.3. Виды покрытий	19
1.4. Химикаты и материалы, используемые при нанесении металлических покрытий	20
Глава 2. Подготовка поверхности металлоизделий перед нанесением покрытий	27
2.1. Растворы для очистки мелких изделий	27
2.2. Химическое обезжиривание	28
2.3. Обезжиривание в щелочных растворах	30
2.4. Обезжиривание в кислых композициях	31
2.5. Одновременное обезжиривание и травление	35
2.6. Электрохимическое обезжиривание	37
2.7. Обезжиривание в ультразвуковом поле	38
2.8. Травление металлов	40
2.8.1. Химическое травление	40
2.8.1.1. Черные металлы	40
2.8.1.2. Коррозионностойкие стали	42
2.8.1.3. Цветные металлы	42
2.8.2. Электрохимическое травление	42
2.9. Активирование	47
2.10. Специальная подготовка поверхности цветных металлов перед нанесением металлических покрытий	47
2.10.1. Алюминий и его сплавы	48
2.10.2. Магний и его сплавы	49
2.10.3. Титан и его сплавы	52
2.10.4. Прочие цветные металлы	53
Глава 3. Цинкование и кадмирование	53
3.1. Цинкование	53
3.1.1. Кислые электролиты	54
3.1.2. Цианидные электролиты	57
3.1.3. Цинкаты электролиты	59
3.1.4. Пирофосфатные электролиты	61
3.1.5. Азидокомплексные электролиты	61
3.1.6. Хлораммонийные электролиты	62
3.2. Кадмирование	64
3.2.1. Кислые электролиты	65
3.2.2. Фторборатные электролиты	66
3.2.3. Цианидные электролиты	67
3.2.4. Сульфатноаммонийные электролиты	69
3.2.5. Электролиты на основе органических и смешанных комплексобразователей	69
3.3. Пассивирование цинковых и кадмиевых покрытий	70
3.3.1. Пассивирование цинковых покрытий	71
3.3.2. Пассивирование кадмиевых покрытий	72

Глава 4. Меднение	73
4.1. Меднение в кислых электролитах	73
4.2. Меднение в щелочных электролитах	76
4.3. Нецианидные щелочные электролиты	79
Глава 5. Лужение и свинцевание	83
5.1. Лужение	83
5.1.1. Лужение в кислых электролитах	84
5.1.2. Лужение в щелочных электролитах	87
5.2. Свинцевание	89
Глава 6. Никелирование и кобальтирование	91
6.1. Никелирование	91
6.1.1. Сульфатные электролиты	93
6.1.1.1. Электролиты блестящего никелирования	94
6.1.1.2. Многослойные никелевые покрытия	96
6.1.1.3. Двухслойные никелевые покрытия	97
6.1.1.4. Трехслойное никелирование	97
6.1.1.5. Никель-сил	103
6.1.2. Фторборатные электролиты	103
6.1.3. Сульфамидные электролиты	103
6.1.4. Черное никелирование	105
6.2. Кобальтирование	106
Глава 7. Хромирование и железнение	107
7.1. Хромирование	107
7.1.1. Сульфатные электролиты	109
7.1.1.1. Саморегулирующиеся электролиты хромирования	110
7.1.1.2. Электролиты с добавками неорганических солей	111
7.1.1.3. Типы хромовых покрытий	111
7.1.1.4. Интенсификация процессов хромирования	113
7.1.2. Тетрахроматные электролиты хромирования	117
7.1.3. Черное хромирование	119
7.2. Железнение	120
7.2.1. Электролиты железнения	120
7.2.1.1. Хлоридные электролиты	121
7.2.1.2. Другие электролиты железнения	124
Глава 8. Осаждение драгоценных металлов	124
8.1. Серебрение	124
8.1.1. Цианидные электролиты	125
8.1.2. Нецианидные электролиты	127
8.1.3. Защита серебра от потускнения	130
8.1.4. Регенерация серебра	131
8.2. Золочение	132
8.2.1. Золочение в цианидных электролитах	132
8.2.2. Золочение в гексациано-(II)ферратных электролитах	134
8.2.3. Золочение в этилендиаминном электролите	135
8.2.4. Блестящее золочение	136
8.2.5. Регенерация золота из электролитов и промывных вод	137
8.3. Платинирование	137
8.4. Палладирование	139
8.5. Родирование	141

8.6. Рутенирование	143
8.7. Иридирование	145
8.8. Осмивание	145
Глава 9. Осаждение редких и амфотерных металлов	146
9.1. Индий	146
9.2. Рений	148
9.3. Галлий	149
9.4. Таллий	150
9.5. Вольфрам	150
9.6. Молибден	151
9.7. Титан	152
9.8. Бериллий	153
9.9. Ванадий	153
9.10. Ниобий	154
9.11. Цирконий	154
9.12. Алюминий	155
9.13. Теллур	156
9.14. Селен	156
9.15. Висмут	157
9.16. Сурьма	157
9.17. Марганец	158
9.18. Германий	160
9.19. Мышьяк	160
Глава 10. Осаждение сплавов	161
10.1. Сплавы на основе меди	161
10.1.1. Медноцинковые сплавы (латуни)	161
10.1.2. Меднооловянные сплавы	165
10.2. Цинковые и кадмиевые сплавы	168
10.3. Сплавы на основе олова	170
10.4. Сплавы на основе свинца	172
10.5. Сплавы на основе серебра	174
10.6. Сплавы золота	177
10.7. Сплавы хрома	180
10.8. Сплавы вольфрама и молибдена	181
10.9. Сплавы никеля, кобальта и железа	182
Глава 11. Нанесение композиционных покрытий	185
11.1. КЭП на основе меди	185
11.2. КЭП на основе никеля	187
11.3. КЭП на основе хрома	190
11.4. КЭП на основе железа	190
11.5. КЭП на основе кобальта	192
11.6. КЭП на основе серебра	193
11.7. КЭП на основе золота	195
11.8. КЭП на основе легкоплавких металлов	196
Глава 12. Неэлектролитическое (химическое) нанесение металлических покрытий	198
12.1. Никелирование	198
12.2. Кобальтирование	202

123	Меление	203
124	Серебрение	205
125	Желечение	207
126	Лужение	207
127	Палладирование	208
128	Хромирование	208

Глава 13. Окрашивание поверхности металлов 209

131	Черные металлы	209
132	Медь и ее сплавы	210
133	Никелевые и медные покрытия	213
134	Цинковые покрытия	214
135	Оловянные покрытия	215

Глава 14. Оксидные и фосфатные покрытия 215

14.1	Оксидирование	216
14.1.1	Оксидирование черных металлов	216
14.1.2	Повышение защитных свойств оксидных покрытий	219
14.1.3	Оксидирование цветных металлов	221
14.1.3.1	Магний и его сплавы	221
14.1.3.2	Титан и его сплавы	225
14.1.3.3	Хром, цинк, кадмий, медь	226
14.1.4	Оксидирование алюминия и его сплавов	226
14.1.4.1	Химическое оксидирование	227
14.1.4.2	Электрохимическое оксидирование	228
14.1.4.3	Окрашивание оксидных пленок	243
14.1.4.4	Повышение защитных свойств оксидных пленок	252
14.2	Фосфатирование	254
14.2.1	Фосфатирование черных металлов	254
14.2.1.1	Химическое фосфатирование	255
14.2.1.2	Фосфатирование в ультразвуковом поле	258
14.2.1.3	Декоративное фосфатирование	258
14.2.1.4	Электрохимическое фосфатирование	258
14.2.1.5	Одновременное фосфатирование, обезжиривание и травление изделий	259
14.2.2	Фосфатирование цветных металлов	260
14.2.2.1	Алюминий и его сплавы	260
14.2.2.2	Магний и его сплавы	260
14.2.2.3	Цинк, цинковые сплавы и покрытия	261
14.2.2.4	Кадмий и кадмиевые покрытия	261
14.2.2.5	Медь и ее сплавы	262
14.2.2.6	Титан и его сплавы	262
14.2.2.7	Никель, кобальт, олово, хром	263
14.2.2.8	Свинец	263
14.2.2.9	Германий, теллур и их сплавы	263
14.2.3	Повышение коррозионной стойкости фосфатированных изделий	263

Глава 15. Контроль качества покрытий 266

15.1	Контроль покрытий внешним осмотром	266
15.2	Методы измерения толщины покрытий	266
15.2.1	Разрушающие методы контроля металлических покрытий	267

15.2.2	Неразрушающие физические методы контроля металлических покрытий	274
15.3	Методы определения пористости покрытий	275
15.4	Определение коррозионной стойкости покрытий	278
15.5	Контроль прочности сцепления покрытий с основным металлом	282
15.6	Контроль специальных свойств металлических покрытий	282
15.7	Контроль специальных свойств неметаллических неорганических покрытий	283
	Библиографический список	284
	Предметный указатель	286

В решениях XXVI съезда КПСС и последующих Пленумов ЦК КПСС отмечена необходимость разработки и внедрения высокоэффективных методов повышения прочностных свойств, коррозионной стойкости, тепло- и хладостойкости сплавов, увеличения производства новых конструктивных материалов, покрытий и изделий на основе металлических порошков, использования электрохимических, плазменных, лазерных, радиационных и других высокоэффективных методов обработки материалов и изделий. Весьма важно расширение производства материалов с покрытиями.

Для защиты металлов от коррозии, декоративной отделки изделий, придания поверхности изделий специальных свойств (повышенной электропроводности, износостойкости, антифрикционных характеристик, паяемости) наиболее распространены покрытия, получаемые химическими или электрохимическими методами. Этими методами можно наносить неметаллические (оксидные, фосфатные), металлические (например, медные, никелевые, хромовые, свинцовые, оловянные, серебряные) и композиционные (например, медь-сульфид-молбденовые, никель-корундовые, железнооксид-дириновые, сербронитридные) покрытия.

Бурное развитие техники привело к расширению номенклатуры покрытий, особенно из сплавов и композиционных материалов, а также к значительно возросшему применению редких и драгоценных металлов.

Авторы справочника стремились дать обширные сведения о свойствах, технологии нанесения, областях применения, возможности замены различных покрытий, отражающие последние достижения в гальванотехнике.

Глава 1 написана совместно, главы 2, 3, 6, 7, 12—15 — М. А. Бельежым, главы 4, 5, 8—11 — А. Ф. Ивановым.

Все замечания и пожелания по справочнику просим направлять по адресу: 119857, Москва, 2-й Обыденский пер., издательство «Металлургия».

1.1. СВЕДЕНИЯ ПО ХИМИИ

Основные понятия

Относительная атомная масса (или **атомная масса**) — отношение массы атома элемента к $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса (или **молекулярная масса**) — отношение массы молекулы к $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс всех атомов, входящих в данную молекулу.

Молярная масса — масса 1 моля вещества (обычно выражается в г/моль), численно равная его молекулярной массе.

Валентность — способность атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента.

Грамм-эквивалент (или **химический эквивалент**) — отношение атомной массы элемента к его валентности.

Концентрация — величина, характеризующая количество данного вещества в определенном количестве смеси.

Молярный раствор — в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества.

Нормальный раствор — в 1 л раствора содержится 1 г-экв растворенного вещества (децинормальный — 0,1 г-экв растворенного вещества и т. д.).

Мольный раствор — в 1000 г растворителя содержится 1 моль растворенного вещества.

Концентрации растворов

Концентрация растворенного вещества в растворе обычно выражается:

— числом граммов растворенного вещества в определенном количестве (массе или объеме) раствора или растворителя (например, в 100 г, 1000 г, 100 мл и 1 л);

— числом моль растворенного вещества в определенном количестве (массе или объеме) раствора или растворителя (обычно в 1000 г, 1 л);

— отношением числа моль растворенного вещества к общему числу моль всех входящих в состав раствора веществ.

Переход от одних формул концентраций в растворах к другим. Существуют следующие зависимости:

$$A = C/(10d) = 100B/(100 + B) = \mathcal{M}_{\text{вкв}}/(10d) = M_{\text{мол}}/(10d), \quad (1)$$

$$B = 100A/(100 - A) = 100C/(1000d) - C = m_{\text{мол}}/10, \quad (2)$$

$$C = A/10d = 1000Bd/(100 + B) = \mathcal{M}_{\text{вкв}} = M_{\text{мол}}, \quad (3)$$

$$\mathcal{E} = C/M_{\text{вкв}} = A/10d/M_{\text{вкв}} = M_{\text{мол}}/M_{\text{вкв}}, \quad (4)$$

$$M = C/M_{\text{мол}} = A/10d/M_{\text{мол}} = \mathcal{M}_{\text{вкв}}/M_{\text{мол}}, \quad (5)$$

$$m = 10B/M_{\text{мол}} = M/1000/(1000d - C), \quad (6)$$

$$A = 100N_A M_A / (N_A M_A + N_B M_B), \quad (7)$$

где A — число граммов растворенного вещества в 100 г раствора; B — число граммов растворенного вещества в 100 г растворителя; C — число граммов растворенного вещества в 1 л раствора; $\mathcal{E}$ — число грамм-

эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора; M — число молей растворенного вещества в 1 л раствора; m — число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя; $M_{\text{жл}}$ и $M_{\text{жст}}$ — соответственно эквивалентная и молекулярная массы растворенного вещества; d — плотность раствора; N_A, N_B — молярные доли компонентов А и В раствора; M_A, M_B — молекулярные массы компонентов А и В раствора.

Приготовление растворов требуемой концентрации осуществляется следующими способами

— растворением данного вещества в растворителе. При этом

$$X = Aa/100, \quad b = a - X,$$

где X — масса растворимого вещества А, необходимая для приготовления заданной массы а раствора требуемой концентрации А, % (по массе); b — масса растворителя;

— разбавлением раствора чистым растворителем. При этом

$$X = b(1 - n/m) = a(m/n - 1), \quad b = a + X,$$

где X — масса растворителя, необходимая для разбавления массы а раствора концентрации m до требуемой n , % (по массе); b — масса раствора после разбавления;

— смешиванием двух растворов с разными концентрациями. При этом

$$a = c(1 - n)/(m - n) = b(1 - n)/(m - 1), \quad b = a(m - 1)/(1 - m) = c(m - 1)/(m - n),$$

где a, b — смешиваемые массы растворов с концентрациями, % (по массе), соответственно m и n (причем $m > n$); c — масса смеси с требуемой концентрацией l , % (по массе), растворенного вещества;

— смешиванием двух растворов разных веществ. При этом

$$a = m'c/m, \quad b = n'c/n, \quad a + b = c,$$

где c — масса смеси; m и n — концентрации растворов веществ А и В, % (по массе); m' и n' — процентное содержание веществ А и В в смеси.

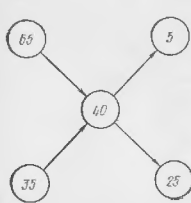


Рис. 1

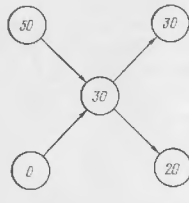


Рис. 2

Смешивание растворов. Раствор с требуемой концентрацией, % (по массе или объемн.), получают смешиванием двух известных растворов, руководствуясь правилом креста. Требуемую концентрацию раствора записывают в месте пересечения двух линий, а концентрации в данных растворах — у концов обеих линий слева (большую сверху, меньшую внизу). Затем по каждой из образующих крест линии из одного стоящего на ней числа вычитают другое и разность записывают у свободного конца той же линии. Полученные числа (справа сверху и внизу) указывают, сколько массовых частей каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор требуемой концентрации. Так (рис. 1).

Раствор требуемой концентрации (в процентах объемных или по массе) разбавляют также по правилу креста, только слева вместо меньшей концентрации ставят нуль. Полученные числа (расположенные справа сверху и внизу) указывают сколько взять частей раствора и сколько растворителя.

Так (рис. 2), для разбавления 50 %-ного водного раствора до 30 %-ного требуется 20 % (по массе) воды.

Аналогично поступают при получении растворов определенной плотности, только вместо процентов объемных или по массе слева помещают плотности смешиваемых растворов.

Так (рис. 3), для получения раствора плотностью 1,225 надо смешать 160 объемных частей раствора плотностью 1,340 со 115 объемными частями раствора плотностью 1,065.

Ниже приведены таблицы: для расчета количества растворимого вещества при получении раствора требуемой концентрации (табл. 1), плотностей растворов кислот (табл. 2) и оснований (табл. 3) при 20 °С, растворимости химикатов, широко применяемых в гальванотехнике (табл. 4).

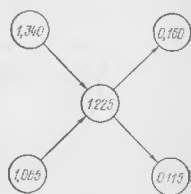


Рис. 3

1.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Плотность тока (I) — сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электрода. Выражается в A/cm^2 ; A/dm^2 ; A/m^2 .

Кулон — количество электричества, которое протекает в цепи при силе тока в 1 А в течение одной секунды (А·с).

Ампер-час (А·ч) — количество электричества, протекающее в цепи при силе тока в 1 А в течение 1 ч.

Напряжение в электролите определяется напряжением на полюсах источника тока, расстоянием между электродами, зависит от электропроводности электролита и плотности тока.

Соотношения между величиной проходящего через электролит тока, количеством выделяемого или растворенного на электроде вещества выражаются законами Фарадея [2, 8, 27, 37].

Согласно первому закону Фарадея масса вещества, выделившегося или растворенного на электродах, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.

ТАБЛИЦА 1

ПЕРЕСЧЕТ НА 100 МАССОВЫХ ЧАСТЕЙ РАСТВОРИТЕЛЯ НЕОБХОДИМОГО КОЛИЧЕСТВА РАСТВОРЕМОГО ВЕЩЕСТВА (В) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА ТРЕБУЕМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ (А). % (ПО МАССЕ)

A	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
					<i>B</i>					
0	0.600	0.11001	0.20004	0.30009	0.40105	0.50205	0.604	0.705	0.8055	0.908
1	1.010	1.112	1.215	1.317	1.420	1.523	1.626	1.730	1.833	1.937
2	2.041	2.145	2.250	2.354	2.459	2.564	2.669	2.775	2.881	2.987
3	3.097	3.200	3.305	3.413	3.520	3.712	3.735	3.842	3.950	4.059
4	4.167	4.276	4.384	4.494	4.603	4.712	4.823	4.932	5.042	5.156
5	5.264	5.374	5.485	5.598	5.709	5.821	5.932	6.046	6.166	6.270
6	6.428	6.495	6.610	6.724	6.838	6.952	7.071	7.181	7.295	7.411
7	7.527	7.644	7.759	7.882	7.991	8.110	8.221	8.343	8.461	8.576
8	8.695	8.815	8.939	9.061	9.171	9.290	9.410	9.528	9.649	9.770
9	9.890	10.01	10.13	10.25	10.38	10.50	10.62	10.74	10.88	10.98
A	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

0	0,00	1,01	2,04	3,09	4,17	5,26	6,43	7,53	8,70	9,89
10	11,11	12,36	13,63	14,94	16,28	17,65	19,05	20,48	21,95	23,46
20	25,00	26,58	28,21	29,87	31,58	33,33	35,14	36,99	38,89	40,84
30	42,85	44,94	47,05	49,25	51,52	53,85	56,25	58,74	61,29	63,94
40	66,67	69,49	72,41	75,44	78,57	81,81	85,19	88,67	92,30	96,07
50	100,00	104,08	108,33	112,77	117,39	122,22	127,27	132,56	138,10	143,90
60	150,00	156,41	163,16	170,27	177,78	185,71	194,12	203,03	212,50	222,58
70	200,00	208,33	217,04	226,17	235,78	245,80	256,37	267,50	279,25	291,65
80	250,00	259,26	268,94	279,11	289,84	301,10	312,97	325,50	338,75	352,78
90	300,00	310,42	321,35	332,84	344,94	357,67	371,00	385,03	399,80	415,35
90	900	1011	1150	1329	1566	1900	2400	3234	4900	8009

Примечание. Наименее, чтобы приготовить 7,5%-ый раствор KIO_3 в воде, следует 5,26 массовых частей KIO_3 растворить в 100 массовых частей воды. Частей воды, для получения 40%-ого раствора $NaCl$ следует 40,84 массовых частей $NaCl$ растворить в 100 массовых частях воды.

ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ ПРИ 20 °С

Концентрация раствора, %	Плотности, г/см ³ , растворов кислот				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₃ PO ₄	HF
1	2	3	4	5	6
1	1,0051	1,0036	1,0032	1,0036	1,0030
2	1,0118	1,0911	1,0082	1,0092	1,0070
3	1,0164	1,0146	1,0132	1,0146	1,0110
4	1,0250	1,0201	1,0181	1,0200	1,0140
5	1,0317	1,0256	1,0230	1,0255	1,018
6	1,0385	1,0312	1,0279	1,0309	1,023
7	1,0453	1,0369	1,0327	1,0354	1,027
8	1,0522	1,0427	1,0376	1,0420	1,030
9	1,0591	1,0483	1,0425	1,0478	1,035
10	1,0661	1,0543	1,0474	1,0532	1,038
11	1,0731	1,0602	1,0524	1,0650	1,041
12	1,0802	1,0661	1,0574	1,0647	1,045
13	1,0874	1,0721	1,0624	1,0706	1,049
14	1,0974	1,0781	1,0675	1,0764	1,052
15	1,1020	1,0842	1,0725	1,0824	1,055
16	1,1094	1,0903	1,0776	1,0884	1,059
17	1,1168	1,0964	1,0827	1,0946	1,062
18	1,1243	1,1026	1,0878	1,1008	1,066
19	1,1318	1,1088	1,0929	1,1071	1,069
20	1,1394	1,1150	1,0980	1,1134	1,072
21	1,1471	1,1213	1,1031	1,1195	1,076
22	1,1548	1,1276	1,1083	1,1263	1,079
23	1,1626	1,1340	1,1135	1,1329	1,082
24	1,1704	1,1404	1,1187	1,1395	1,086
25	1,1783	1,1469	1,1239	1,1462	1,089
26	1,1862	1,1534	1,1290	1,1529	1,092
27	1,1942	1,1600	1,1341	1,1597	1,095
28	1,2023	1,1666	1,1392	1,1665	1,098
29	1,2104	1,1733	1,1443	1,1735	—
30	1,2185	1,1800	1,1493	1,1805	1,104
31	1,2267	1,1867	1,1543	1,1876	1,106
32	1,2349	1,1934	1,1593	1,1947	1,109
33	1,2432	1,2002	1,1642	1,2018	1,112
34	1,2515	1,2071	1,1691	1,2089	1,114
35	1,2599	1,2140	1,1740	1,2160	1,117
36	1,2684	1,2205	1,1789	1,2236	1,120
37	1,2769	1,2270	1,1837	1,2312	1,122
38	1,2855	1,2335	1,1885	1,2388	1,125
39	1,2941	1,2399	1,1933	1,2464	1,127
40	1,3028	1,2463	1,1980	1,2540	1,130
41	1,3116	1,2527	—	1,2618	—
42	1,3205	1,2591	—	1,2696	1,136
43	1,3294	1,2655	—	1,2774	1,138

Концент- рация раств.- ров, %	Плотности г/см ³ , растворов кислот				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₃ PO ₄	HF
1	2	3	4	5	6
44	1,3384	1,2719	—	1,2852	1,141
45	1,3476	1,2783	—	1,2930	1,143
46	1,3569	1,2847	—	1,3014	—
47	1,3663	1,2911	—	1,3098	1,149
48	1,3758	1,2975	—	1,3182	1,152
49	1,3854	1,3040	—	1,3266	1,157
50	1,3951	1,3100	—	1,3350	—
51	1,4049	1,3160	—	1,3438	—
52	1,4148	1,3219	—	1,3526	—
53	1,4248	1,3278	—	1,3614	—
54	1,4350	1,3336	—	1,3702	—
55	1,4453	1,3393	—	1,3790	—
56	1,4557	1,3449	—	1,3884	—
57	1,4662	1,3505	—	1,3978	—
58	1,4768	1,3560	—	1,4072	—
59	1,4875	1,3614	—	1,4166	—
60	1,4983	1,3667	—	1,4260	—
61	1,5091	1,3719	—	1,4358	—
62	1,5200	1,3769	—	1,4456	—
63	1,5310	1,3818	—	1,4554	—
64	1,5421	1,3866	—	1,4652	—
65	1,5533	1,3913	—	1,4750	—
66	1,5646	1,3969	—	1,4852	—
67	1,5760	1,4004	—	1,4954	—
68	1,5874	1,4048	—	1,5056	—
69	1,5989	1,4091	—	1,5158	—
70	1,6105	1,4134	—	1,5260	—
71	1,6221	1,4176	—	1,5366	—
72	1,6338	1,4218	—	1,5472	—
73	1,6456	1,4258	—	1,5578	—
74	1,6574	1,4298	—	1,5684	—
75	1,6692	1,4337	—	1,5790	—
76	1,6810	1,4375	—	1,5898	—
77	1,6927	1,4413	—	1,6006	—
78	1,7043	1,4450	—	1,6114	—
79	1,7158	1,4486	—	1,6222	—
80	1,7272	1,4521	—	1,6330	—
81	1,7383	1,4555	—	1,6442	—
82	1,7491	1,4589	—	1,6554	—
83	1,7594	1,4622	—	1,6666	—
84	1,7693	1,4655	—	1,6778	—
85	1,7785	1,4686	—	1,6890	—
86	1,7872	1,4716	—	1,7004	—
87	1,7951	1,4745	—	1,7118	—

Концент- рация раств.- ров, %	Плотности, г/см ³ , растворов кислот				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₃ PO ₄	HF
1	2	3	4	5	6
88	1,8002	1,4773	—	1,7232	—
89	1,8087	1,4800	—	1,7346	—
90	1,8144	1,4826	—	1,7460	—
91	1,8195	1,4850	—	1,7580	—
92	1,8240	1,4873	—	1,7700	—
93	1,8279	1,4892	—	1,7820	—
94	1,8312	1,4912	—	1,7940	—
95	1,8337	1,4932	—	1,8065	—
96	1,8355	1,4952	—	1,8190	—
97	1,8364	1,4974	—	1,8315	—
98	1,8361	1,5006	—	1,8440	—
99	1,8342	1,5056	—	1,8570	—
100	1,8305	1,5129	—	1,8700	—

ТАБЛИЦА 3
ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ОСНОВАНИЙ ПРИ 20 °С

Концент- рация раств.- ров, %	Плотности, г/см ³ , растворов			Концент- рация раств.- ров, %	Плотности, г/см ³ , растворов		
	KOH	NaOH	NH ₄ OH		KOH	NaOH	NH ₄ OH
1	1,0830	1,0095	0,9939	26	1,2489	1,2848	0,9040
2	1,0175	1,0207	0,9845	27	1,2592	1,2956	0,9010
3	1,0267	1,0318	0,9853	28	1,2695	1,3064	0,8980
4	1,0359	1,0428	0,9811	29	1,2800	1,3181	0,8920
5	1,0462	1,0533	0,9770	30	1,2905	1,3279	—
6	1,0544	1,0648	0,9730	31	1,3010	1,3384	—
7	1,0637	1,0758	0,9690	32	1,3117	1,3490	—
8	1,0730	1,0869	0,9651	33	1,3224	1,3593	—
9	1,0824	1,0979	0,9613	34	1,3331	1,3696	—
10	1,0918	1,1089	0,9575	35	1,3440	1,3798	—
11	1,1013	1,1199	0,9538	36	1,3549	1,3900	—
12	1,1108	1,1309	0,9501	37	1,3659	1,4000	—
13	1,1203	1,1419	0,9465	38	1,3769	1,4101	—
14	1,1299	1,1530	0,9430	39	1,3879	1,4201	—
15	1,1396	1,1640	0,9396	40	1,3991	1,4300	—
16	1,1493	1,1751	0,9362	41	1,4103	1,4397	—
17	1,1590	1,1861	0,9328	42	1,4215	1,4494	—
18	1,1688	1,1972	0,9295	43	1,4329	1,4589	—
19	1,1786	1,2082	0,9262	44	1,4443	1,4685	—
20	1,1884	1,2191	0,9229	45	1,4558	1,4779	—
21	1,1984	1,2301	0,9197	46	1,4673	1,4873	—
22	1,2083	1,2411	0,9164	47	1,4790	1,4969	—
23	1,2184	1,2520	0,9130	48	1,4907	1,5065	—
24	1,2285	1,2629	0,9101	49	1,5025	1,5159	—
25	1,2387	1,2738	0,9070	50	1,5143	1,5253	—

РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ ХИМИКАТОВ, ШИРОКО ПРИМЕНЯЕМЫХ
В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

ТАБЛИЦА 4

Вещество	Растворимость, г/л воды, при t, °C						
	20	30	40	50	60	80	100
AgNO ₃	2185	2732	3174	4000	4711	6519	9000
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	60,3	—	187	—	354	1062	—
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	1673	1276	1676	2014	2626	4670	11320
BaCl ₂ ·2H ₂ O	357	382	407	436	464	624	588
Ba(OH) ₂	38,9	55,9	82,2	131	209	1014	—
Ca(OH) ₂	1,65	1,83	1,41	1,28	1,16	0,94	0,77
CaO	1,25	1,20	1,10	1,00	0,90	0,80	0,60
CdSO ₄ · ⁸ / ₅ H ₂ O	767	—	798	770	—	675	583
CoSO ₄ ·7H ₂ O	363	422	488	522	545	589	—
Cr ₂ O ₃	630	630	635	—	—	—	—
CuSO ₄ ·5H ₂ O	423	456	—	658	—	—	2033
Cu(NO ₃) ₂	1223	—	1598	—	1778	—	2077
FeCl ₂	624	656	690	731	783	—	—
FeSO ₄ ·7H ₂ O	266	330	403	478	551	—	—
H ₂ BO ₃	—	—	87,2	115,2	148,2	236,3	—
K ₂ CO ₃	1110	1140	1169	1212	1268	1398	1557
KCl	340	370	400	430	455	510	560
K ₂ CrO ₄	637	656	670	690	728	802	870
K ₂ Cr ₂ O ₇	120	180	260	345	450	700	1020
KMnO ₄	64	90	129	169	222	250	—
KNO ₃	316	458	639	855	1100	1690	2460
KOH	1120	1260	—	1400	—	—	1780
MgCl ₂	546	—	575	—	611	662	732
MgSO ₄	356	409	456	504	539	630	684
MnSO ₄	630	630	600	570	539	456	356
NaCl	358	360	363	367	370	382	393
Na ₂ CO ₃	215	408	500	—	464	450	450
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	928	1491	2740	—	—	—	—
NaHCO ₃	96	111	127	145	164	—	—
Na ₂ CrO ₄	796	888	962	1060	1151	1238	1315
Na ₂ Cr ₂ O ₇	1802	1968	2206	2485	2623	3609	4264
NaNO ₂	845	916	984	1040	1120	1360	1630
NaNO ₃	875	960	1040	1140	1250	1480	1800
NaOH	1090	1190	1290	1450	1740	3130	3470
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	122	163	202	294	399	—	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	490	1841	—	—	—	—	—
NH ₄ Cl	372	414	458	504	552	656	773
(NH ₄) ₂ SO ₄	750	780	810	—	880	950	1030
NiCl ₂ ·6H ₂ O	540	687	733	760	821	—	874
NiSO ₄ ·7H ₂ O	378	432	477	529	549	643	767
PbCl ₂	9,9	12,0	14,5	17,0	19,8	26,2	33,4
Pb(NO ₃) ₂	523	607	694	787	880	1080	1270
ZnCl ₂	3680	—	4520	—	4880	—	6150
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2040	2200	2380	2600	2870	3620	4680

По второму закону Фарадея при прохождении электричества через электрод массы выделяющихся или растворяющихся веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.

Из законов Фарадея следует, что для выделения из электролита грамм-эквивалента любого вещества требуется 26,8 А·ч или 96500 Кл. Это количество электричества называется фарадеем и обозначается буквой F.

Электрохимический эквивалент — масса вещества (в миллиграммах), выделяющаяся на электроде при электролизе в течение 1 ч при силе тока 1 А.

Согласно первому закону Фарадея

$$m = cIt,$$

где m — масса металла, выделившегося на электродах, г; c — электрохимический эквивалент, г/(А·ч); I — сила тока, А; t — время электролиза, ч.

Действительное количество металла, выделяющееся на катоде или растворяющееся на аноде из-за побочных реакций на электродах (выделения водорода, кислорода и т. д.), отличается от величины, подсчитанной теоретически по закону Фарадея, и определяется катодным или анодным выходом металла по току.

Катодный выход по току — отношение количества фактически выделенного металла на катоде к подсчитанному теоретически, выраженное в процентах.

Анодный выход по току — отношение фактически растворенного металла на аноде к рассчитанному, выраженное в процентах.

На основе законов Фарадея проводят типовые расчеты процессов электроосаждения металлов.

Средняя толщина покрытия, мм:

$$\delta = It\eta / (1000Sd) = Jt\eta / (1000d).$$

Продолжительность осаждения (электролиза), ч:

$$t = 1000\delta d / (J\eta).$$

Сила тока, А, необходимая для получения покрытия определенной толщины при заданной продолжительности электролиза:

$$I = 1000\delta Sd / (ct\eta).$$

Масса осаждаемого покрытия, г, при заданной продолжительности электролиза и силе тока:

$$m = cIt\eta / 100.$$

Масса осаждаемого покрытия, г, при заданной его толщине:

$$m = 10S\delta d.$$

Выход по току:

$$\eta = 100m / (cIt).$$

В приведенных формулах c — электрохимический эквивалент, г/(А·ч); S — площадь поверхности, подлежащей покрытию, дм²; d — плотность, г/см³, осаждаемого покрытия; J — плотность тока, А/дм².

Электрохимическим потенциалом называется разность потенциалов, возникающая при погружении металла в электролит, содержащий ионы этого металла, на границе металла с электролитом. Его величина зависит от природы металла и растворителя, температуры электролита, активности ионов металла и определяется уравнением Нернста:

$$E = E_0 + (\ln \alpha_{Me^{n+}} / nF) / RT,$$

где ε_0 — стандартный потенциал металла, В; $\alpha_{Me^{n+}}$ — активность ионов металла, г/ион/л; R — газовая постоянная; T — температура, К; n — валентность металла, F — постоянная Фарадея.

Стандартным называется потенциал металла, возникающий при погружении в раствор его ионов с активностью, равной единице. Введя в уравнение значения всех констант при 25°C и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (0,059/n) \lg \alpha_{Me^{n+}}.$$

Электрохимический ряд напряжений образуют металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных потенциалов по сравнению с потенциалом водородного электрода, принятым нулевым [9, 27—29, 37].

Потенциал электроосаждения возникает вследствие подачи тока от внешнего источника и затруднений протекания электродных реакций на аноде и катоде. Его величина зависит от плотности тока.

Поляризация электрода определяется разностью между стандартным потенциалом металла и потенциалом электроосаждения.

Катодная поляризация сдвигает потенциал электроосаждения на катоде в сторону отрицательных значений, анодная — потенциал электроосаждения на аноде в сторону положительных значений. Уменьшение поляризации электродов называется *деполяризацией*. По своему характеру поляризация делится на концентрационную, химическую и кристаллизационную.

Концентрационная поляризация обусловлена затруднением электрохимических реакций на электродах вследствие медленной диффузии ионов металла в электролите. Концентрационная поляризация может быть значительно уменьшена перемешиванием и повышением температуры электролита.

Химическая поляризация вызвана замедлением электрохимических реакций вследствие трудности разряда комплексных и гидратированных ионов металла.

Кристаллизационная поляризация возможна при электроосаждении сплавов — твердых растворов, когда сближение потенциалов соосаждения металлов достигается за счет энергии образования сплавов.

Поляризационные кривые — графические зависимости изменения потенциала с увеличением плотности тока — очень важны для изучения механизма и кинетики электродных процессов.

Рассеивающая способность (РС) электролитов определяет равномерность толщины гальванических покрытий особенно на изделиях сложного профиля. Неравномерность толщины покрытия зависит от распределения силовых линий электрического поля по профилю катода. Распределение толщины покрытия соответственно распределению тока, обусловленному параметрами ячейки, называют *первичным*. Катодная поляризация и изменение выхода по току с ростом плотности тока влияют на фактическое распределение металла на поверхности катода, называемое *вторичным*. Способность электролитов улучшать распределение металла на поверхности катода по сравнению с первичным распределением и называется *рассеивающей способностью* (РС). Существует ряд способов определения РС, обычно при этом используют электролитную ячейку Филда или ячейку Херринга и Блома. В первом случае рассеивающая способность, %:

$$PC = 100 (K - M) / (K - M - 2).$$

где $K = I_{a-д.к} / I_{a-в.к}$ — первичное распределение, выраженное отноше-

нием расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов; $M = M_{в.к} / M_{д.к}$ — вторичное фактическое распределение металла, выраженное отношением масс металлов, выделившихся на ближнем и дальнем катодах.

Во втором случае РС рассчитывают по формуле: $PC = 100 (K - M) / K$ при $K = 5$. Согласно этой формуле максимальное значение РС, равное 80 %, достигается, когда увеличение масс ближнего и дальнего катодов одинаково ($M = 1$).

В МХТИ им. Д. И. Менделеева разработана методика определения РС электролитов в целевой ячейке Молера с разбормым многосекционным катодом, РС по этой методике рассчитывают с учетом распределения металла по секциям разбормого катода [27].

Для практического использования применяется ячейка с длиной катода 10 см и отношением длины катодного пространства к его ширине 2,35. Методика подобного определения РС основана на моделировании реальных изделий целевыми ячейками. Ее можно использовать для сопоставления различных электролитов по их способности давать равномерные покрытия и на практике несложно реализуется графическим способом.

Кривая способность электролита характеризует его свойство покрывать различные участки сложнопроводимых изделий. Она дает представление о наличии или отсутствии покрытия на разных участках катода относительно толщины.

Выравнивающая способность электролита характеризует его свойство образовывать равномерные осадки на микрорельефе поверхности катода. Выравнивающую способность выражают отношением толщины покрытия на разных участках микроуглублений. Выравнивающая способность возрастает, когда покрытия микроуглублений толще, чем микровыступов.

1.3. ВИДЫ ПОКРЫТИЙ

В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам изделий, различают три вида покрытий: *защитные*, применяемые для защиты деталей от коррозии в разных средах (атмосфере, агрессивных и т. д.); *защитно-декоративные* — для декоративной отделки изделий с одновременной защитой их от коррозии, *специальные*, или *функциональные*, — для придания поверхности изделий специальных свойств (электропроводности, паяемости, твердости, износостойкости, антифрикционных, магнитных свойств и др.). К последнему виду относятся также покрытия для защиты металла при термической обработке (например, местной защиты от цинкения, азотирования и пр.), а также выполняющие другие функции (например, латунирование для улучшения сцепления металла с резиной) [23].

Выбор типа защитных покрытий определяется условиями эксплуатации изделий и относительными значениями электрохимических потенциалов основного металла детали и металла покрытия. Лучшими защитными свойствами обладают анодные покрытия с большим электроотрицательным потенциалом по отношению к основному металлу изделия, вследствие чего обеспечивается электрохимическая защита его поверхности от коррозии.

Защитные свойства таких покрытий в меньшей степени зависят от их пористости, так как в образующихся микрогальванопарах металл изделия — анодное покрытие при возникновении коррозионного процесса покрытие подвергается анодному растворению, а поверхность изделия не разрушается.

Катодные покрытия должны полностью изолировать металл изделия от воздействия окружающей среды. Это может быть обеспечено только при отсутствии пор в осадках. Так как пористость последних зависит, в частности, от микрорегуляции покрываемой поверхности и условий электрокристаллизации осаждаемого металла, то особенно важно рассматривать рекомендации по выбору оптимальных толщин гальванических покрытий во взаимосвязи с этими факторами. Защитные свойства таких покрытий можно повысить за счет их многослойности при определенном сочетании моно- и полиметаллических слоев с разными физико-механическими свойствами. Большинство защитно-декоративных покрытий катодные.

1.4. ХИМИКАТЫ И МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ НАНЕСЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

ТАБЛИЦА 5

СОЛИ		
Наименование	Формула	ГОСТ или ТУ
Алюминия сульфат	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	ГОСТ 12966—75
Алюмокалиевые квасцы	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	ГОСТ 4238—77
Аммония нитрат	NH_4NO_3	ГОСТ 22867—77
Аммония роданид	NH_4SCN	СТ СЭВ 222—75
Аммония сульфат	$(NH_4)_2SO_4$	ГОСТ 10873—73
Аммония карбонат	$(NH_4)_2CO_3$	ГОСТ 18916—73
Аммония ацетат	NH_4CH_3COO	ГОСТ 3117—78
Аммония фторид	NH_4F	ГОСТ 4518—75
Аммония гидрофосфат	$(NH_4)_2HPO_4$	ГОСТ 3772—74
Аммония хлорид	NH_4Cl	ГОСТ 2210—73
Аммония бихромат	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	ГОСТ 20478—75
Аммония персульфат	$(NH_4)_2S_2O_8$	ГОСТ 3763—76
Бария нитрат	$Ba(NO_3)_2$	ГОСТ 1713 79 E
Бария сульфат	$BaSO_4$	ГОСТ 5694—77
Бария карбонат	$BaCO_3$	ГОСТ 2149—77
Бария ацетат	$Ba(CH_3COO)_2$	ГОСТ 5816—67
Бария хлорид	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	ГОСТ 742—78
Висмута нитрат	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ГОСТ 4110—75
Висмута сульфат	$Bi_2(SO_4)_3$	ТУ 6-09-4218—76
Железа (II) сульфат	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	ГОСТ 4148—78
Железа (II) хлорид	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	ГОСТ 11159—76
Кадмия оксид	CdO	ГОСТ 11120—75
Кадмия сульфат	$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$	ГОСТ 4456—75
Кадмия хлорид	$CdCl_2$	ГОСТ 4330—76
Калия боргидрид	KBH_4	ТУ 6-02-653—76
Калия нитрат	KNO_3	ГОСТ 4217—77
Калия бихромат	$K_2Cr_2O_7$	ГОСТ 2652—78
Калия гексаацано-(II) феррат	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	ГОСТ 6816—79 E
Калия гексаацано-(III) феррат	$K_3Fe(CN)_6$	ТУ 6-09-3631—74

Наименование	Формула	ГОСТ или ТУ
Калия иодид	KI	ГОСТ 4232—74
Калия кремнийфторид	K_2SiF_6	ТУ 6 08-320—75
Калия нитрат одиса- мещенный	$KH_2C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	ГОСТ 9189—73
Калия перманганат	$KMnO_4$	ГОСТ 5777—71
Калия персульфат	$K_2S_2O_8$	ГОСТ 4146—74
Калийнатрия тартат (сегнетова соль)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	ГОСТ 5845—79
Калия роданид	KSCN	ГОСТ 4139—75
Калия сульфат	K_2SO_4	ГОСТ 4145—74
Калий сурьмяновин- поксиды	$KSbC_4H_4O_6$	ТУ 6-09-803—76
Калия триполифосфат	$K_3P_3O_{10}$	ТУ 6-08-184—70
Калия карбонат (по- таш)	K_2CO_3	ГОСТ 10690—73
Калия гидрофосфат	K_2HPO_4	ГОСТ 2493—75
Калия фторид	KF	ТУ 6-09-20-848 75
Калия дианид	KCN	ГОСТ 8465—79
Калия хромат	K_2CrO_4	ГОСТ 4459—75
Калия дицианоаргент- ат	$KAg(CN)_2$	ТУ 6-09-451—70
Калия дицианоазурат	$KAu(CN)_2$	ГОСТ 20573—75 E
Калия пиррофосфат	$K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	ТУ 6-08-347—76
Калия хлорид	KCl	ГОСТ 4234—77
Калия хлорат	$KClO_4$	ТУ 6-02-627—78
Кальция нитрат	$Ca(NO_3)_2$	ГОСТ 4142 77
Кальция хлорид	$CaCl_2$	ГОСТ 450—77
Кальция фторид	CaF_2	ТУ 95-297—79
Кобальта сульфат	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	ТУ 6-09-3800 75
Магния оксид	MgO	ГОСТ 844 79
Магния сульфат	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	ГОСТ 4523—77
Магния хлорид	$MgCl_2$	ГОСТ 7759—73
Марганца диоксид	MnO_2	ГОСТ 4470—70
Марганца сульфат	$MnSO_4$	ГОСТ 435—77
Ме и нитрат	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	ГОСТ 4163—68
Меди борфторид	$Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	ТУ 6-09-3904—75
Меди сульфат	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ГОСТ 4165—78
Меди карбонат ос- новной	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	ГОСТ 8927—79
Меди хлорид	$CuCl$	ГОСТ 4167—74
Меди дианид	$Cu(CN)_2$	ГОСТ 10018—79
Натрия боргидрид	$NaBH_4$	ТУ 6-02-656 76
Натрия нитрит	$NaNO_2$	ГОСТ 19906—74
Натрия нитрат	$NaNO_3$	ГОСТ 828 77 E
Натрия бихромат	$Na_2Cr_2O_7$	ГОСТ 2651—78
Натрия кремнийфто- рид	Na_2SiF_6	ГОСТ 87—77
Натрия нитрат трех- замещенный	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	ГОСТ 22280—76

Наименование	Формула	ГОСТ или ТУ
Натрия пирофосфат	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ГОСТ 342—77
Натрия сульфит	Na_2SO_3	ГОСТ 429—76
Натрия сульфид	Na_2S	ГОСТ 2053—77
Натрия сульфат	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 20434—75
Натрия стannат	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09 1506—72
Натрия тетраборат (бура)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 8429—77
Натрия силикат (жидкое стекло)	Na_2SiO_3	ГОСТ 13078—81
Натрия триполифосфат	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$	ГОСТ 13493—77 Е
Натрия карбонат	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 84—76
Натрия гидрокарбонат	NaHCO_3	ГОСТ 4201—79
Натрия ацетат	NaCH_3COO	ГОСТ 2080—76
Натрия гипофосфит	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 200—76
Натрия гидрофосфат	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4172—76
Натрия роданид	NaSCN	ГОСТ 10643—75
Натрия фторид	NaF	ГОСТ 2871—75
Натрия хлорид	NaCl	ГОСТ 4233—77
Натрия цианид	NaCN	ГОСТ 8464—79
Никель-аммония сульфат	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4464—75
Никеля сульфат	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 429—76
Никеля сульфат (50 %-ый водный раствор)	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-4032—75
Никеля карбонат	NiCO_3	ГОСТ 4466—81
Никеля хлорид	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4038—79
Олова борфторид	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	ТУ 6-09-2683—77
Олова дихлорид	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4780—78
Олова сульфат	SnSO_4	ТУ 6-09 1502—75
Олова тетрахлорид	SnCl_4	ТУ 6-09 3182—76
Палладия дихлорид (59 %-ый)	$\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-2025—72
Тринатрийфосфат	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 9337—79
Свинца борфторид	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	ТУ 6-09 4409—77
Свинца оксид	PbO	ГОСТ 9199—77
Свинца сульфид	PbS	ТУ 6-09-3118—78
Свинца ацетат	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ГОСТ 1027—67
Стронция сульфат	SrSO_4	ТУ 6-09-4164—76
Серебра нитрат	AgNO_3	ГОСТ 1277—75
Сурьмы триоксид	Sb_2O_3	ТУ 6-09-3267—76
Цинка нитрат	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5106—77
Цинка оксид	ZnO	ГОСТ 10262—73
Цинка сульфат	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4174—77
Цинка гидрофосфат	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 16992—78
Цинка хлорид	ZnCl_2	ГОСТ 4529—78
Цинка борфторид	$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-2551—77

Наименование	Формула	ГОСТ или ТУ
Хромовый ангидрид	CrO_3	ГОСТ 3776—78
Хрома нитрат	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4471—78
Хрома оксид	Cr_2O_3	ТУ 6-09 4272—76

ТАБЛИЦА 6

КИСЛОТЫ

Наименование	Формула	ГОСТ или ТУ
Адипиновая	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	ГОСТ 10588—75
Азотная	HNO_3	ГОСТ 701—78
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	ГОСТ 1706—78
Борная	H_3BO_3	ГОСТ 6413—77
Борфтористоводородная	HBF_4	ТУ 6-09 2577—77
Винная	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	ГОСТ 5817—77
Кремнефтористоводородная	H_2SiF_6	ТУ 6-09-2774—79
Лимонная	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3652—69
Мурavianная	CH_3O_2	ГОСТ 1706—78
Ортофосфорная	H_3PO_4	ГОСТ 10678—76Е
Плавиковая	HF	ГОСТ 2567—73
Салициловая	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	ГОСТ 624—70
Селеновая	H_2SeO_3	ТУ 6-09-2266—77
Серная (аккумуляторная)	H_2SO_4	ГОСТ 667—73
Серная техническая	H_2SO_4	ГОСТ 2184—77
Соляная	HCl	ГОСТ 857—78
Соляная иттибированная	HCl	ТУ 6-01 714—77
Сульфаминовая	HSO_2NH_2	ТУ 6-14-1030—80
Уксусная	CH_3COOH	ГОСТ 19814—74
Щавелевая	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-14-1047—79

ТАБЛИЦА 7

ЩЕЛОЧИ И ОСНОВАНИЯ

Формула	ГОСТ или ТУ	Формула	ГОСТ или ТУ
NH_4OH	ГОСТ 3760—79	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	ТУ 6-18 75—75
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	ГОСТ 4107—78	NaOH	ГОСТ 2263—79
KOH	ГОСТ 9285—78		

Наименование	ГОСТ или ТУ
КМ-1	ТУ 6-25-27—77
КМ-3	ТУ 6-18-5—77
Лабомид (марки 101, 102, 203, 204)	ТУ 38-10738—80
МЛ-51, МЛ-52	ТУ 84-228—76
Моющее средство «Прогресс»	ТУ 38-10719—77
МС-6	ТУ 6-15-978—76
МС-8	ТУ 6-15-978—76
Смачиватель НБ	ГОСТ 6867—77
Синтаид 5	ТУ 6-02-640—76
Синтанол ДС-10	ТУ 6-14-577—77
Синтанол ДС-3	ТУ 6-14-326—77
Синтанол ДТ-7	ТУ 6-14-1037—79
Сульфол НП-3	ТУ 89-509—74
ТМС-31	ТУ 38-107113—78
Трихлорэтилен	ГОСТ 9976—70
Тетрахлорид углерода	ГОСТ 4—75
Хладон-113	ГОСТ 23844—79

ТАБЛИЦА 9
БЛЕСКООБРАЗОВАТЕЛИ И ВОСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наименование	ГОСТ или ТУ
Антивспениватель БА	ТУ 6-14-529—79
Бензолсульфокислота	ТУ 6-14-25—79
Блескообразователь «Ликонда» (компоненты А, В и С)	ТУ 6-05-4286—76
Блескообразователь «Лимсда» (НЦ-10 и НЦ-20)	ТУ 6-09-4428—79
Блескообразователь «Лимсда» (БК-2 и БК-2с)	РСТ ЛитССР 855—78 РСТ ЛитССР 870—78 РСТ ЛитССР 788—76 ТУ 6-16-815—73 ГОСТ 11680—76 ГОСТ 6858—78 ГОСТ 10730—76
Блескообразователь БЦ-1 и БЦ-2	ТУ 6-09-1181—76
Блескообразователь БУ-1, БУ-3, БУ-У	ТУ 6-09-1118—76 ТУ 6-09-3410—73 ГОСТ 11680—76 ГОСТ 10834—76 ГОСТ 6259—75
Блескообразователь БЦУ	
1,4-бутидиол	
Блескообразователь (закрепитель) ДЦУ	
Блескообразователь (закрепитель) У-2	
Бумага индикаторная универсальная (pH=1÷10)	
Бумага индикаторная универсальная (pH=7÷14)	
Бумага индикаторная «Рифан»	
Бязь хлопчатобумажная	
ГКЖ-94	
Глицерин	

Наименование	ГОСТ или ТУ
Гидразин солянокислый	ГОСТ 22159—76
Декстрин	ГОСТ 6034—74
Диметилмочевина	ТУ 6-03-13-1—77
Диспергатор НФ	ГОСТ 6848—79
Крути войлочные	ГОСТ 10684—75
Лаурилсульфат натрия	ТУ 6-09-64—75
Малеиновый ангидрид	ГОСТ 5854—78
Моноэтаноламин	ТУ 6-02-915—79
Мочевина	ГОСТ 2081—75E
1,5-нафталендисульфокислота (натриевая соль)	ТУ 6-09-3049—73
2,6—2,7-нафталендисульфокислота (натриевая соль)	ТУ 6-14-1019—74
n-нитроанилин	ТУ 6-09-258—77
Перекись водорода	ГОСТ 177—77
Паратолуолсульфамид	ТУ 6-14-248—76
Пластикат полихлорвиниловый	ГОСТ 3960—72
Полиэтиленполиамин	ТУ 6-02-594—75
Препарат ОС-20	ГОСТ 10730—82
Препарат «Мажеф»	ОСТ 6-25-14—79
Пленка полиэтиленовая	ГОСТ 10354—73
Сипликагель	ГОСТ 3956—76
Сетки проволоочные	ГОСТ 6613—73
Сера техническая	ГОСТ 127—76
Соль «Ликонда 1А» (пассивирующая)	ТУ 6-18-134—72
Соль «Ликонда 2А» (пассивирующая)	ТУ 6-18-203—75
Сукно швейное	ГОСТ 6621—72
Тномочевина	ГОСТ 6344—73
Ткань хлопчатобумажная	ГОСТ 20714—75
Трилон Б	ТУ 6-14-198—76
Триэтанолламин	ТУ 6-02-916—79
Уротропин	ГОСТ 1381—73
Фенол	ГОСТ 6417—72
Формалин (формальдегид)	ГОСТ 1625—75
Фталмид	ТУ 6-09-3635—75
Хлорамин Б	ТУ 6-09-10-1039—75
Хинальдин	ТУ 6-09-4424—77
Хинолин	ТУ 6-09-4235—76
Хромия	ТУ 6-02-788—77
Этиленгликоль	ГОСТ 10164—75
Этилендиамин	ТУ 6-09-146—75
Уголь активированный марки БАУ	ГОСТ 6217—74
Шкурка шлифовальная	ГОСТ 10054—82

АНОДЫ

материал	ГОСТ	марка	Размеры, мм	Основной металл, %	Примеси, %
Железо	103—76 1054—74 6837—54	Ст. 10 Ст. 20 Зл 999,9	В зависимости от габаритов посадки $(0,1 \div 5) \times (50 \div 150) \times$ $\times (100 \div 300)$ $(4 \div 15) \times (150 \div 300) \times (\leq 500)$	—	—
Кадмий	1468—71	КД10, КД1	$(2 \div 10) \times (100 \div 300) \times$ $\times (300 \div 600)$	—	0,03 Pb, 0,005 As, 0,005 Sb, 0,003 Fe, 0,001 Mn, 0,005 Ni, 0,001 Cu, 0,002 As, 0,005 Sb, 0,05 Fe
Кобальт	—	К-0	$(2 \div 15) \times (100 \div 1000) \times$ $\times (300 \div 2000)$	99,98	—
Мель	767—70	М0, М1, М2 или АМФ ^{а1}	$(2 \div 12) \times (100 \div 250) \times$ $\times (400 \div 1500)$ $\times 5 \times 25 \times 25$	99,7	—
Никель ^{а2}	2132—75 ^{а2}	НПА-1, НПА-2, НПА ^{а3}	Требуемые ^{а6}	99,5	0,2 S, 0,1 Cu, 0,25 Fe
Олово	ТУ 48-21- 5046—72 ^{а4} 860—75	О1	Требуемые ^{а5}	99,9	0,04 Pb, 0,015 As, 0,01 Cu
Свинец	1292—79 ^{а5}	ССv1	Требуемые ^{а5}	—	0,001 Sb, 0,001 Fe
Серебро	3778—77 6838—54	С0, С1, С2 Ср 999,9	$(2 \div 10) \times (50 \div 150) \times (100 \div 300)$ $(5 \div 12) \times (120 \div 600) \times$ $\times (500 \div 900)$	99,98	—
Цинк	1180—71	Ц0, Ц1, Ц2		99,8	0,03 Pb, 0,002 Cu, 0,005 As, 0,002 Sn, 0,005 Sb, 0,07 Fe

^{а1} С добавкой фосфора. ^{а2} Выпускается также овалового сечения 80×32 мм длиной 400—1200 мм. ^{а3} Игнелинующийся. ^{а4} Для изготовления плоских анодов. ^{а5} Выпускается также овалового сечения 80×32 мм длиной 400—1200 мм. ^{а6} Игнелинующийся. ^{а7} Для изготовления плоских анодов.

Глава 2

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

Подготовка поверхностей перед нанесением металлопокрытий состоит в удалении окислов, жиров, оксидов, а также заусениц, облоя и других поверхностных дефектов механическими, химическими и электрохимическими методами.

2.1. РАСТВОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ МЕЛКИХ ИЗДЕЛИЙ

Мелкие изделия перед нанесением металлических покрытий обрабатывают водными растворами в барабанах, колоколах или специальных установках подобного типа.

В качестве рабочей среды чаще всего используют 0,2—0,7 % -ный раствор хозяйственного мыла. Для интенсификации процесса, особенно при обработке черных металлов, мыльный раствор необходимо подогревать до 40—50 °С. Продолжительность эксплуатации раствора ≤ 24 ч, после чего его следует заменить. Качество обработки заметно улучшается при введении в мыльный раствор добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). При обработке черных металлов наилучший эффект дают такие добавки, как «Контакт Петрова», препараты НН-2, НН-3, моющее средство «Прогресс».

Кроме мыльного раствора, для шлифования и полирования применяют и другие растворы (табл. 11) [23].

Вибрационная обработка [3, 23] — один из современных методов подготовки поверхности изделий. Вибрационная обработка (вибрагаль-

ТАБЛИЦА 11
ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ГАЛТОВКЕ ИЗДЕЛИЙ

Материал изделия	Состав растворов, % (по массе)	
	шлифования	полирования
Сталь углеродистая	0,8Na ₂ PO ₄ + 0,2NaNO ₃ ; (1—2) Na ₂ CO ₃ + 0,5 кан- фоль, (2—3) NaOH	0,3Na ₂ PO ₄ + 0,8Na ₂ SiO ₃ ; 0,2Na ₂ CO ₃ + 0,2CaCO ₃ , 0,2NaNO ₂
Сталь коррозионностойкая	1,0Na ₂ CO ₃ + 0,25NaNO ₂ + + 0,2Ca(OH) ₂ ; 0,8Na ₂ PO ₄ + 0,2NaNO ₂	1,0Na ₂ CO ₃ + 0,25NaNO ₂ + + 0,2CaO
Алюминий, магни- ний, цинк и их сплавы	0,8Na ₂ PO ₄	1,0CrO ₃ + 0,5H ₂ SO ₄
Медь и ее сплавы	(0,5 ± 1,0) Na ₂ CO ₃ , 0,8Na ₂ PO ₄	1,0CrO ₃ + 0,5NaCl

* Жидкое стекло.

товка или виброполировка) — механический или химико-механический процесс сглаживания микронеровностей и съема мельчайших частиц металла или его оксидов с обрабатываемой поверхности частями рабочей среды, осуществляющей в процессе работы колебательное движение. Наиболее эффективна виброхимическая обработка. При этом способе обработки в качестве рабочей используют химически активную жидкость. Отличие этого метода от виброабразивного заключается в том, что применение химических растворов приводит к образованию рыхлой пленки с пассивирующими свойствами. При соударении деталей и воздействии на них абразивной среды происходит разрушение и удаление этой пленки на острых кромках, заусенцах и вершинах микронеровностей (как и при виброабразивной обработке), в создается возможность удаления заусенцев в отверстиях, глубоких впадинах, т.е. в местах, не доступных для твердых абразивных гранул.

Для виброхимической обработки применяют растворы солей металлов более электроположительных, чем металл обрабатываемых деталей. При выборе рабочей среды (жидкости) необходимо учитывать ее окисляющее действие, образование гальванических пар, ускоряющих реакцию, характер растворения металла, легкость очистки деталей от продуктов взаимодействия. Среда, вызывающая равномерное травление деталей, не обеспечивают избирательного съема металлов.

При виброхимической обработке черных металлов используют один из следующих растворов, г/л: сернокислая медь (10—50) + шавелевая кислота (60) + серная кислота (9) + пероксид водорода (13) + тиомочевина (3); хромовый ангидрид (10) + моющее средство «Прогресс» (10—15); двуххромовокислый калий (10) + моющее средство «Прогресс» (10—15); серная или соляная кислота (5 %) + сернокислая медь (2 %) + ингибитор ПБ-8 или столярный клей (0,3—1,0).

Для виброхимической обработки латуни используют раствор следующего состава, г/л: сернокислая медь (80 + 120) + 25 %-ный раствор аммиака (100 + 140).

Алюминий и его сплавы подвергают виброхимической обработке в растворе едкого натра концентрации 10—30 г/л.

2.2. ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Металлы и сплавы химически обезжиривают как в органических растворителях, так и в щелочных растворах. В последнее время для этой цели используют растворы одновременного травления и обезжиривания.

Обезжиривание в органических растворителях

Обезжиривание в органических растворителях — один из наиболее известных и распространенных методов очистки металлической поверхности. Органическими растворителями хорошо растворяются жировые загрязнения как органического, так и минерального происхождения, удаляются толстые слои концентрированных смазок.

Органические растворители условно разделяют на горючие (к ним относятся бензин, керосин, ацетон и др.) и негорючие. Процесс обезжиривания в горючих растворителях довольно прост, не требует специального оборудования, но из-за повышенной пожароопасности обезжиривание в этих растворителях в настоящее время должно быть ограничено [21].

Хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, дихлорметан, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, и др.), как правило, не воспламеняются и являются пожаробезопасными. Они быстро и полностью растворяют парафин, смолы, воск, смазки и масла [21, 23].

Значительным преимуществом этих негорючих растворителей является их химическая инертность относительно ошмещающих металлических поверхностей. Они весьма стойки и легко регенерируются.

Недостатки — высокая токсичность и стоимость — в значительной степени компенсируются не только возможностью их регенерации и многократного использования для обезжиривания, но также и за счет применения специализированных механизированных закрытых установок с вытяжными устройствами.

Для обезжиривания наиболее часто используют следующие галогеноразводные углеводороды.

Трихлорэтилен — бесцветная, малогорючая жидкость с запахом хлороформа. Растворяющая способность его паров по отношению к маслам и смазкам в ~40 раз выше, чем у бензина. Трихлорэтилен недостаточен стабилен. Он разлагается при соприкосновении с горячими предметами, на свету, при подогрете, а также при попадании на магний и алюминий. Кроме того, в присутствии влаги он гидролизуется, ошущая ионы хлора, в результате чего образуется небольшое количество соляной кислоты. Для удаления влаги при регенерации к трихлорэтилену желательно добавлять соду. Для повышения стабильности трихлорэтилена и повышения коррозионной стойкости обрабатываемой поверхности, в него добавляют специальные стабилизаторы (катионат 10 концентрации 1—3 г/л) и ингибиторы коррозии (уротролин, триэтанолламин концентрации 0,01 г/л). Температура кипения трихлорэтилена 87,3°C. Вследствие малой скрытой теплоты испарения он сравнительно быстро и дешево регенерируется.

Трихлорэтиленом обезжиривают изделия из стали, меди, никеля и их сплавов. Не следует обезжиривать в трихлорэтилене детали из алюминия, магния и их сплавов. Обезжиривание трихлорэтиленом ведут в жидкой или паровой фазе. В первом случае детали обезжиривают последовательно в двух — трех ваннах при 60—70°C. Может быть применено и струйное обезжиривание. Обработка в зависимости от степени загрязнения поверхности длится от 3 до 20 мин.

Тетрахлорэтилен — малогорючая, бесцветная жидкость с запахом хлороформа, легко поддающаяся регенерации. Температура кипения его 120,8°C. В тетрахлорэтилене растворяется воск, большинство смол, жиров, масел. Тетрахлорэтилен по сравнению с трихлорэтиленом более стоек при повышенной температуре, воздействию влаги и при контакте с металлами. Тетрахлорэтиленом, как жидким, так и в паровой фазе, обезжириваются все черные и цветные металлы, включая алюминий, магний и их сплавы. Продолжительность обезжиривания 0,5—5,0 мин.

Тетрахлорид углерода — негорючая, бесцветная, летучая жидкость с температурой кипения 76,6°C, хорошо растворяющая минеральные масла и смазки, обезжиривающая как черные, так и цветные металлы.

Хладон-113 (трифтортрихлорэтан) — бесцветная, негорючая жидкость, кипящая при 47,6°C и воспламеняющаяся при $t > 700^\circ\text{C}$. Хладон-113 полностью смешивается с углеводородными маслами, жирами, смазками, большинством кремниевых и фторорганических соединений.

Обезжиривание как в жидкой, так и в паровой фазе растворов на основе хладонов ведут при 20—30°C. Составы растворов, % (объем): 76,1 хладона-113 + 21,1 ацетона + 2,7 спирта бутылочного; 92,6 хладона-113 + 7,4 спирта бутылочного (этилового). При обезжиривании происходит небольшое коррозионное воздействие хладона-113 на цинк, алюминий, магний и их сплавы в условиях длительного контакта с

фаворителем в присутствии свободной воды или полярных растворителей.

Наиболее рационально и экономично применение хлорода-113 в непрерывно действующей установке с постоянной циркуляцией и регенерацией растворителя. Его потери при одном замкнутом цикле составляют ~2—3 %

2.3. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Химическое обезжиривание проводят как в чисто щелочных растворах, так и в растворах специальных ПАВ, а также в смешанных щелочных растворах с добавлением ПАВ

Щелочной метод обезжиривания основан на способности растворов щелочей и солей щелочных металлов омылять и эмульгировать жиры и масла, в результате чего они легко смываются с поверхности обрабатываемого металла

Механизм обезжиривания поверхности в растворах ПАВ сводится к следующему

— обрабатываемая поверхность смачивается водным раствором ПАВ,

— с поверхности обрабатываемого материала удаляются загрязнения вследствие эмульгирования, диспергирования, суспензирования, соллобидизации (способности строго ориентированных групп молекул ПАВ растворять и удерживать загрязнения) и расклинивающего действия ПАВ на границе раздела твердая поверхность — загрязнение,

— загрязнения удерживаются в моющем растворе и удаляются из ванны обезжиривания в суспензированном, эмульгированном и соллобидизированном состоянии.

Щелочная среда благоприятно влияет на действие ПАВ в моющем растворе, так как повышает их диспергирующую способность и стабильность образующихся при очистке суспензий.

Кроме щелочей, ПАВ и солей щелочных металлов обезжиривающие растворы часто содержат силикаты, фосфаты и некоторые другие вещества

ТАБЛИЦА 12
КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ, г/л, И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Раствор	Едкий натр	Тринатрий фосфат	Углекислый натрий	Жидкое стекло (силикат натрия)	Контакт Петрова	Синтол ДС-10	Металка-кат натрия	Триполифосфат натрия	Сульфат натрия	t, °C
1	25	15	50	2—3	—	—	—	—	—	80
2	25—30	40—50	25—30	—	1—2	—	1—2	—	—	70—80
3	80—100	30—40	—	—	40—50	—	—	—	—	70—80
4	—	10—20	—	—	—	8—10	—	—	—	60—70
5	8—10	20—30	15—20	1—3	—	1—3	—	5—8	—	60—70
6	—	10—15	—	—	—	—	2—3	—	—	60—70
7	10	25	20	20—25	—	—	2—4	20—30	4—6	70—80

Введение силикатов в моющий раствор обеспечивает ингибирующее действие раствора по отношению к обрабатываемому металлу

Фосфаты способствуют устранению жесткости воды, растворяют карбонатов поливалентных металлов и кальциевого мыла, обезжиривают соли железа, связывая их в комплексные соединения. Кроме того, фосфаты способны суспензировать и пептизировать твердые частицы, благодаря чему загрязнения удерживаются в растворе в тонкодисперсной форме и не оседают на обезжириваемой поверхности

В качестве ПАВ в моющих растворах используют главным образом амфоноактивные и пеноотгонные вещества. Для обезжиривания детали либо погружают в ванну для обезжиривания, либо обмывают струей обезжиривающего раствора в специальных машинах

При обезжиривании распылением в машинах из-за сильного механического воздействия струи концентрация раствора и температура должны быть более низкими — соответственно ≤ 10 г/л и $\leq 65^\circ\text{C}$

Составы щелочных растворов и технологические режимы для химического обезжиривания черных металлов приведены в табл. 12

В табл. 13 приведены составы и технологические режимы для химического обезжиривания цветных металлов [18, 21, 23].

Детали из пластмасс перед нанесением металлопокрытий обезжиривают в растворе, содержащем, % (по массе): углекислый натрий 15—20, тринатрийфосфат 15—20, моющее средство «Прогресс» 5—10 при 50—60°C в течение 5—10 мин.

2.4. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ

Для химического обезжиривания широко используют готовые моющие композиции на основе ПАВ, содержащие также соли щелочных металлов, ингибиторы и некоторые другие соединения.

Щелочные моющие композиции должны хорошо растворяться в воде, смачивать очищаемую поверхность металла и загрязнения; омылять растительные и животные масла и жиры; эмульгировать и суспензировать нерастворимые масла и твердые частицы загрязнений; смывать воду и предотвращать образование нерастворимых мыл поливалентных металлов; легко смываться водой; эффективно удалять загрязнения с достаточной скоростью при использовании доступного оборудования.

Наибольшее практическое применение при обезжиривании металлов получили следующие готовые моющие композиции [18, 21]:

МЛ-2 для обезжиривания и очистки деталей из коррозионно-стойких сталей всех марок, углеродистой стали, чугуна, латуни, алюминия и его сплавов:

МЛ-51 для струйной очистки от масляных загрязнений деталей из стали, меди, никеля, алюминия и сплавов на их основе;

МЛ-52 — для очистки и обезжиривания деталей из черных и цветных металлов, включая алюминий и его сплавы, особенно загрязненных сложными соединениями. При перемешивании раствора или перемещении детали процесс обезжиривания препаратом ускоряется в 1,5—2 раза. Препарат имеет значительную пенообразующую способность.

КМ-1 — для обезжиривания поверхности деталей и изделий, изготовленных из стали или алюминия, перед нанесением лакокрасочных покрытий. Пенообразующая способность препарата незначительная;

МС-5, МС-6, МС-8 для обезжиривания и очистки деталей, изготовленных из черных и цветных металлов. Препараты обладают ин-

КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ, т.е. ТЕМПЕРАТУРА И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ
ХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Едкий натр	Трифосфат	Углекислый натрий	Жидкое стек-	Мыло хозяй-	Титанофос-фат натрия	Метилсиликат	Сода-10	Мышьяк, сред.	Тетраборат натрия	Нитрат натрия	t, °C	T, мин
<i>Медь и ее сплавы</i>												
5—10	50—70	—	—	20—50	—	—	—	—	—	—	60—70	5—5
30—50	30—50	20—30	10—15	—	—	—	—	—	—	—	50—60	2—5
—	—	20—30	—	—	—	3—5	—	—	—	—	50—60	3—10
—	—	40—100	—	—	—	—	2—4	—	—	—	60—70	3—7
—	—	40—50	—	—	—	—	—	—	—	—	60—70	3—5
3—7	2—6	—	1,5—2,5	—	1—5	—	3—5	—	—	—	60—70	3—5
<i>Алюминий и его сплавы</i>												
3—5	1—2	40—50	20—30	—	—	—	—	—	—	—	50—70	5—10
10—20	20—50	—	20—30	—	—	—	—	—	—	—	40—70	3—10
—	5—10	10—15	3—4	—	—	—	3—5	—	—	—	60—70	3—5
5—8	40—50	—	—	—	3—5	—	—	—	—	—	50—70	3—10
<i>Магний и его сплавы</i>												
—	40—50	50—60	—	—	—	—	—	—	—	—	85—95	5—10
10—25	40—60	—	20—30	—	—	20—30	—	—	—	—	80—90	5—10
350—500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80—90	5—10
<i>Цинк и его сплавы</i>												
—	20—25	8—10	40—50	—	—	—	—	—	—	—	50—70	3—10
—	8—10	—	—	—	—	—	—	1—3	5—7	—	60—80	3—10
<i>Свинец и сплавы на его основе</i>												
5—10	100	—	2—3	—	—	—	—	—	—	—	60—70	3—5
<i>Титан и его сплавы</i>												
10—20	10—20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60—80	3—5
10—20	30—50	20—30	3—5	—	—	—	—	3—5	—	—	70—80	2—15
<i>Ковар, инвар</i>												
10—20	50—60	50—60	—	—	—	3—5	—	—	—	—	60—70	5—10
10—30	40—60	40—60	3—5	—	—	—	—	3—5	—	—	60—70	3—8
<i>Бериллиевая бронза</i>												
650	—	—	—	—	—	—	—	—	—	250	130	30

тибрующим действием, сохраняют моющее действие в жесткой воде, стабильны к загрязнениям, обладают повышенной антисеропроникной способностью, что препятствует обратному оседанию мелкодисперсных частиц загрязнений на очищенную поверхность детали. Пенообразующая способность препарата незначительна. Наибольшей моющей способностью при обезжиривании методом скупания обладает препарат МС 8:

ТМС-31 — для обезжиривания деталей и узлов из стали, меди, алюминия и их сплавов. Этот препарат хорошо очищает изделия, имеющие на своей поверхности консистентные консервационные смазки, минеральные масла, полировальные и шлифовальные пасты. Препарат обладает значительным пенообразующим действием. Пригоден для обезжиривания как окуном, так и в различных рода моечных машинах. Водный раствор препарата нейтрален, биологически мягок:

лабониды 101, 102, 203 — для обезжиривания и очистки деталей из черных и цветных металлов и их сплавов. Лабониды 101 и 102 используют преимущественно в струйных моечных машинах. Лабонид-203 — для обезжиривания способом окунания, как в обычных стационарных ваннах, так и в установках с перемешиванием или циркуляцией раствора, ультразвуковых ваннах. Препарат обладает пенообразующим действием.

Химический состав и оптимальная концентрация готовых щелочных композиций приведены в табл. 14. Готовые щелочные композиции обычно эксплуатируются при 60–75 °C и pH=8 ± 10.

В табл. 15 приведены некоторые технологические режимы для химического обезжиривания черных металлов, алюминия и его сплавов с помощью готовых моющих щелочных композиций.

ТАБЛИЦА 14

СОСТАВ, % (ПО МАССЕ), ЩЕЛОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ
ОБЕЗЖИРИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Композиция	Карбонат натрия	Тригидрофосфат	Тригидрофосфат натрия	Натриевое жидкое стекло	Метасиликат натрия	Силикат ДС-10 (наз. ДТ-7))	Силикатный клей	Оптическая концентрация раствора, % (по массе)
КМ-1	22,4	16,6	50	—	—	—	—	10—15*
МЛ-2	60	—	—	31	—	—	—	30—50
МЛ-51	44	—	34,5	—	20	—	—	15—20
МЛ-52	50	—	30	—	10	—	1,5	30—50
МС-5	46	—	24	—	24	—	8,2	15—20
МС-6	—	29	25	—	40	6	—	10—20
МС-8	38	—	25	—	29	—	—	30—50
Трастормин	32	11	—	—	53	—	—	10—30
Лабосид-101	50	—	—	16,5	—	3,5	—	10—30
Лабосид-102	55	20	—	20	—	4	—	10—30
Лабосид-203	50	30	—	10	—	8	—	25—35

Примечание. Препараты содержат (по массе): КМ-1 — 2,0 % алкамона ОС-2, 3 % сульфонила, 6 % ОП-10; МЛ-2 — 3 % сульфонила НП 1, 6 % сульфонила НП-6; МЛ-5 — 1,8 % сульфонила НП-3; МС-6 — 6 % ОС-20; МС-8 — 2 % синтимила-5, тракторин — 1 % ДС-РАС, 3 % воды, лабомид-203 — 2 % алкидсульфатов.

* При струйном методе обезжиривания

ТАБЛИЦА 15

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ГОТОВЫХ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ**

Мощная компо- зиция	Концен- трация, г/л	Режим обработки			Способ обезжиривания
		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$P, \text{МПа}$	

Сталь

КМ-1	2-5	55-65	1-5	0,12-0,15	Распыление
КМ-2	10-20	60-70	5-15	---	
МЛ-52	20-30	80-90	5-20	---	Окуливание
Лабонид-203	20-30	70-80	5-20	---	
МС-8	20-30	70-80	5-20	---	Распыление
МС-6	5-7	60-70	1-5	0,15-0,20	
Лабонид-101	2-5	80-70	1-5	0,15-0,20	Распыление
МЛ-51	5-10	60-70	1-5	0,15-0,20	

Алюминий и его сплавы

МЛ-52	16—20	50—60	5—10	—	} Окувание
Лабомид-203	15—20	50—60	5—10	—	
МС-8	15—20	50—60	5—10	—	
МС-6	5—15	50—60	1—5	0,15—0,20	} Распыление
Лабомид-101	5—10	50—60	1—5	0,15—0,20	
МЛ-51	10—15	50—60	1—5	0,15—0,20	

2.5. ОДНОВРЕМЕННОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ И ТРАВЛЕНИЕ

Преимуществом этого способа очистки является совместимость операции обезжиривания и травления, возможность удаления с обрабатываемой поверхности не только следов масел и жиров, но также ржавчины и загрязнений. Это достигается введением в растворы для травления поверхностно-активных моющих веществ, которые эмульгируют жировые загрязнения, находящиеся на поверхности металла [3, 18].

Растворы для одновременного обезжиривания и травления состоят из кислоты, соли щелочного металла, ПАВ, ингибитора для предотвращения коррозии металла в процессе обработки и некоторых других добавок.

Наиболее целесообразно обрабатывать в растворах одновременно обезжиривания и травления детали, поверхность которых не загрязнена толстым слоем смазок, трудно поддающихся эмульгированию. Обработка в этих растворах производится как способом окунания, так и вытеснением.

В табл. 16 приведены составы растворов для одновременного обезжиривания и травления окунанием.

Раствор 1—универсальный электролит для обезжиривания черных и ряда цветных металлов. Температуру электролита нельзя повышать выше 40 °С из-за возможного разложения тиомочевины.

ТАБЛИЦА 16
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ
И ТРАВЛЕНИЯ И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

Компоненты	Концентрация компонентов растворов			
	№ 1 (40 °С)	№ 2 (60 °С)	№ 3 (30—40 °С)	№ 4 (50—60 °С)
Серная кислота	200	100—120	—	—
Ортофосфорная кислота	—	200—220	150—200	—
Соляная кислота	—	—	150—180	180—200
Щавелевая кислота	—	—	—	5
Хлорид натрия	150	—	—	—
Уайт-спирит	10—20	—	—	—
Тиомочевина	2—3	—	—	—
Уротропин	—	—	30—40	—
Моющее средство «Прогресс»	8—10	—	—	—
Синтанол ДС-10	—	10—12	—	4—6
Сульфолон НР 3	—	—	10—15	—

Растворы 2—3 используют для удаления штамповочных и консистентных смазок, минеральных масел.

Раствор 4 применяют для чистовой подготовки поверхности перед нанесением металлопокрытий.

ТАБЛИЦА 17
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ОДНОВРЕМЕННОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ
И ТРАВЛЕНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Раствор	Компоненты	Концентрация, г/л, при		Ожухание		Распыление		
		ожухания	распыления	t, °С	τ, мин	t, °С	τ, мин	P _{распыл.} , МПа
1	Серная кислота	200—250	50—100	60—	5—15	50—	3—5	0,15—
	Синтанол ДС-10	2—5	0,5—1,0	70	—	60	—	0,20
2	Ортофосфорная кислота	20—30	20—30	50—	10—	—	—	—
	Синтанол ДС-10	2—5	0,5—1,0	60	30	—	—	—
3	Ортофосфорная кислота	150—200	50—100	70—	5—15	60—	3—5	0,15—
	Синтанол ДС-10	2—5	0,5—1,0	80	—	70	—	0,20
	Пеносгаситель 3 АП 40 *	0,1—0,15	0,05—0,1	—	—	—	—	—

Примечание. Растворы 1 и 2 используют для обработки изделий из стального проката или лития, раствор 3 — для обработки изделий, имеющих сварные швы, клепаные соединения, глухие полости.

* Допускается также использование пеносгасителей БА в той же концентрации или ПМС-200 0,1—0,3 мл/л.

В некоторых случаях для изделий с легким налетом ржавчины и минеральных масел используется раствор следующего состава, % (по массе) ортофосфорная кислота — 30—35; гидрохинон — 1; этиловый спирт синтетический — 20; бутиловый спирт — 5; вода — 44—39.

Технологические режимы процессов одновременного обезжиривания и травления как погружением, так и распылением приведены в табл. 17.

2.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Наиболее высокая степень очистки поверхности перед нанесением металлических покрытий обеспечивается электрохимическим обезжириванием, заключающимся в эмульгировании жиров выделяющимися при наложении тока пузырьками водорода на катоде или кислорода на аноде [27—29].

Для электрохимического обезжиривания используют, как правило, те же вещества, что и для химического обезжиривания, но значительно меньших концентраций.

Растворы для электрохимического обезжиривания должны омывать жиры, легко эмульгировать загрязнения, иметь высокую электропроводность, которая определяется главным образом концентрацией щелочи и углекислого натрия. ПАВ не вводят в эти растворы или добавляют в минимальных концентрациях, ввиду их склонности к пенообразованию, затрудняющему удаление выделяющихся на электродах газов, что может привести к образованию взрывоопасной газовой смеси.

Цветные металлы обезжириваются только на катоде, а большинство черных металлов — сначала на катоде и затем — на аноде (при соотношении $\tau_k : \tau_a = (5+4) \cdot I$). Электрохимическое обезжиривание стальных пружин и деталей из тонкого закаленного металла во избежание наводороживания и охрупчивания необходимо проводить только на аноде.

С повышением температуры раствора и плотности тока процесс обезжиривания интенсифицируется, степень наводороживания металла уменьшается, однако при этом значительно увеличивается расход электроэнергии. Полностью исключить диффузию водорода в металл можно только при использовании переменного тока промышленной частоты плотностью до 8—10 А/дм² и напряжением 10—15 В, но продолжительность обезжиривания при этом увеличивается.

ТАБЛИЦА 18
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

Компоненты электролита	Концентрация, г/л, компонентов растворов					
	1	2	3	4	5	6
Едкий натр	10	30—40	100	30—60	—	—
Тринатрийфосфат	20—30	50—60	—	—	30—40	50—60
Углекислый натрий	20—30	20—30	50	20—35	5—10	40—50
Жидкое стекло	3—5	8—10	3—5	5—10	3—5	3—5
Синтанол ДС-10	—	1—2	—	—	—	1—2

Компоненты электролита	Концентрации, г/л, компонентов растворов				
	7	8	9	10	11
Едкий натр . . .	—	10—12	10—20	10—20	—
Тригидрофосфат . . .	40—50	10—12	—	30—50	25—30
Углекислый натрий . . .	—	10—12	15—30	20—30	25—30
Жидкое стекло . . .	—	20—25	—	3—5	—
Синтанол ДС-10 . . .	—	—	—	—	1—2

Примечание. В растворе 10 содержится моющее средство «Прогресс» концентрацией 1—5 г/л

Составы растворов для электрохимического обезжиривания приведены в табл. 18. Во всех случаях электролиз ведут при плотности тока 3—10 А/дм², температуре растворов с добавками ПАВ 50—60°C, а без ПАВ 60—80°C [2, 18, 21, 44].

Растворы 1 и 2 предназначены для обезжиривания изделий из стали. Раствор 2 применяют также для обезжиривания деталей из меди и ее сплавов. Раствор 3 используют для обезжиривания стальных, покрываемых в специальных установках, изделий (проволоки, ленты, листов). Допустимая плотность тока при этом составляет 50—100 А/дм². Раствором 4 обезжиривают чугунные изделия, а раствором 5 — из алюминия, магния и их сплавов. Раствор 6 характеризуется универсальным действием при обезжиривании деталей как из черных, так и из цветных металлов. Растворами 7 и 8 обезжиривают детали из цинка и цинковых сплавов, а раствором 9 — из никеля и никелированные детали.

Раствор 10 применяют для обезжиривания изделий из стали, титана, кобальта, никеля, а также стальных пружин перед кадмированием.

Раствор 11 используют для обезжиривания при переменном токе.

2.7. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Этот способ по сравнению с другими характеризуется значительными преимуществами: высокой степенью очистки, меньшей продолжительностью процесса, возможностью полной очистки сложнопрофилированных изделий с глубокими и глухими отверстиями малого диаметра.

Эффективность обезжиривания при воздействии ультразвуковых колебаний определяется удельной акустической мощностью, частотой колебаний, составом раствора. Оптимальные параметры обезжиривания с помощью ультразвука: частота 16—25 кГц, интенсивность ультразвуковых колебаний 1—3 Вт/см² [15].

Обезжиривание в ультразвуковом поле ведут в специальных установках. Обрабатываемые детали в ванне с органическими растворителями или моющим раствором размещают так, чтобы вся обрабатываемая поверхность находилась под действием ультразвуковых колебаний.

Из негорючих органических растворителей целесообразно исполь-

ТАБЛИЦА 19

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Компоненты раствора	Концентрация, г/л компонентов в растворах										
	1*	2	3	4	5	6	7**	8**	9	10	11**
Едкий натр	20—50	—	5—25	5—10	—	—	15—20	—	—	—	—
Карбонат натрия	—	12—28	3—20	15—30	3—5	8—10	—	1—2	—	—	—
Тригидрофосфат	—	5—10	3—20	30—60	5—10	20—30	—	—	3—5	10	3—5
Вихромат калия	—	—	—	—	—	—	1,5	0,5—1,0	—	—	0,5—1,0
Жидкое стекло	—	15—30	3—20	—	10	—	—	—	—	10	—
Моющее средство «Прогресс»	—	—	5—7	5—7	10—15	—	—	—	—	—	—
Синтанол ДС 10	—	—	—	—	—	3—5	—	—	3—5	—	3—5
Синтанол 15	—	—	—	—	—	3—5	—	—	—	—	3—5

Примечание. Растворы 1, 2, 3, 7 используют при ультразвуковой очистке стали, раствор 4 — при очистке стали, меди и латуни, раствор 5 — меди, цинка алюминия, раствор 6 — стали и никеля, раствор 7 — цинка, алюминия, раствор 8 — цинка, алюминия, раствор 9 — алюминия, магния и цинковых сплавов, раствор 10 — магния и его сплавов, раствор 11 — сплавов алюминия и магния

* Для обезжиривания сильно загрязненных деталей. ** Для атмосферного обезжиривания и пассивирования.

зывать растворы на основе хлорона-113, а также трихлорэтилен. При обезжиривании в трихлорэтилене продолжительность процесса 0,5—1,5 мин, а температура — от комнатной до 50 °С [20].

В табл. 19 приведены составы щелочных моющих растворов для обезжиривания черных и цветных металлов в ультразвуковом поле [15, 23].

Продолжительность процесса обезжиривания зависит от характера загрязнений на поверхности обрабатываемых изделий, чистоты ее обработки, интенсивности ультразвукового поля и температуры раствора.

Наиболее легко в ультразвуковом поле удаляются масляные загрязнения. При этом оптимальная температура составляет 45—55 °С, а продолжительность процесса 1—5 мин. Для очистки изделий от твердой полированной пасты необходима более высокая температура при продолжительности обработки 5—10 мин.

На ультразвуковое обезжиривание большое влияние оказывает конструкция грузозащитных приспособлений. Проволочные корзинки хуже передают ультразвуковые колебания, чем сплошные металлические, если отверстия сетки >6 или <0,7 мм [15].

2.8. ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

На поверхности металла, в зависимости от его природы, в результате воздействия окружающей среды, а также под влиянием различных обработок в процессе изготовления — механической, термической и т. д. возникают оксидные пленки. Они не только ухудшают внешний вид изделий, но и препятствуют последующему нанесению металлопокрытий на поверхность обрабатываемого изделия.

Оксидные пленки с металлической поверхности удаляются как химическим, так и электрохимическим способами. Выбор способа и условий травления зависит от природы обрабатываемого металла, толщины и характера пленки, а также от типа обработки изделия до и после травления.

Удаляют оксидные пленки с поверхностей металлов в растворах кислот, кислых солей, щелочей и их смесей.

2.8.1. Химическое травление

2.8.1.1. Черные металлы

Химическое травление черных металлов ведут в основном в растворах серной, соляной и ортофосфорной кислот. Для предотвращения коррозии обрабатываемого изделия в процессе травления в травильный раствор вводят специальные добавки — ингибиторы. Травление проводят как окунанием обрабатываемых изделий в травильный раствор, так и методом его распыления с применением специальных установок. В табл. 20 приведены технологические режимы травления черных металлов [18, 44, 45].

Растворы 1, 2, 4 используют для травления изделий с толстым слоем окислов; раствор 3 — для травления изделий со сварными швами, клепаными соединениями, глухими полостями; растворы 5, 6 — для изделий с незначительным слоем окислов (применяя раствор 6 можно получить поверхность с наименьшей степенью перетравливания); раствор 7 используют при травлении чугуна и кремнистых сталей, на

ТАБЛИЦА 20
РАСТВОРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Раствор	Компоненты	Концентрация, г/л при окунании		Окунание		Распыление		Р струя, МПа
		окунания	распыления	t, °С	t, мин	t, °С	t, мин	
1	Серная кислота Каталин А, К или И-1-А	200—250 1—5	50—100 —	70—80	10—30	70—80	3—5	0,15—0,25
2	Соляная кислота Каталин А или К (или ПБ-5)	200—250 1—5	50—100 —	30—40	10—30	60—70	2—3	0,15—0,25
3	Ортофосфорная кислота	150—200	50—100	70—80	20—60	60—70	5—6	0,15—0,25
4	Серная кислота	70—100 100—150	—	50—70	10—30	—	—	—
5	Соляная кислота Каталин К-И-1 Серная кислота	4—6 80—100 10—15	—	50—60	10—20	—	—	—
6	БА-5 Соляная кислота Ионид калия	350—380 0,5—1,0	—	20—30	10—20	—	—	—
7	Уротропин Соляная кислота Плавиковая кислота	8—10 30 25	—	20—30	10—20	—	—	—

поверхности которых имеются включения формовочного песка и шлаков

При травлении в серной или соляной кислоте стальных изделий на их поверхности в ряде случаев образуется шлам, нерастворимый в этих кислотах. Для удаления шлама осуществляют травление при комнатной температуре в равновесной смеси серной и соляной кислот либо в растворе, содержащем серную кислоту (30—40 г/л), хромовый ангидрид (70—80 г/л) и хлористый натрий (2—4 г/л), или электрохимическое обезжиривание на аноде в горячем щелочном растворе (см. табл. 18).

Для получения светлой поверхности на изделиях из углеродистых сталей после травления их необходимо последовательно обработать в растворах следующих составов: хлорное железо 160—170, соляная кислота 140—150, моющее средство «Прогресс» 3—5 г/л или фторид аммония 45—50 г/л, пероксид водорода (30 %-ный) 350—370 мл/л, мочевины 45—50 г/л.

2.8.1.2. Коррозионностойкие стали

Травление этих сталей проводят главным образом в смесях серной, соляной, азотной и плавиковой кислот. В некоторых случаях к этим растворам добавляют соли этих кислот. В табл. 21 приведены растворы и технологические режимы для химического травления наиболее распространенных марок коррозионностойких сталей [18, 44, 45].

Растворы 1, 2 используют для травления хромоникелевых сталей, раствор 3 — для травления хромистых сталей типа X13, раствор 4 — для травления хромоникелевых сталей типа IX18Ni10T, раствор 5 — для травления термообработанных коррозионностойких и молибденовых сталей, титанового сплава BT-1.

В некоторых случаях с целью интенсификации травления проводят в ультразвуковом поле. Для химического полирования тонкостенных деталей из стали 08X18Ni10 в ультразвуковом поле частотой 18 кГц используется водный раствор, содержащий, % (объемн.): 23 H₂SO₄, 7HCl, 4HNO₃ и органический кислотный краситель концентрации 20 г/л; температура раствора 65—75°C, продолжительность полирования 1—2 мин.

Для снятия травильного шлама с поверхности нержавеющей стали используются нагретые до 20—30°C растворы следующих составов, г/л: серная кислота 15—30, хромовый ангидрид 70—120, хлорид натрия 3—5 (при $\tau=5-10$ мин), азотная кислота 350—450, плавиковая кислота 4—5 (при $\tau=1-5$ мин).

2.8.1.3. Цветные металлы

Химическое травление цветных металлов ведут в разных кислотах или их смесях, а в некоторых случаях и в щелочах, например при обработке алюминия и его сплавов. В табл. 22 приведены составы и технологические режимы для травления различных цветных металлов, наиболее широко применяемых в промышленности [18, 45].

2.8.2. Электрохимическое травление

Электрохимический способ позволяет снизить расход химикатов, сократить продолжительность процесса, почти полностью исключает наводороживание металла при травлении. Электрохимическое травление металла ведут преимущественно на аноде при постоянном токе или с применением реверсирования тока.

ТАБЛИЦА 21

РАСТВОРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Раствор	Концентрация, г/л						t, °C	τ , мин
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	HF	NaNO ₂	NaCl		
1*	400—450	250—300	—	—	—	—	40—50	40—80
2	90—100	—	130—150	50—60	—	—	18—25	10—60
3**	—	220—250	—	—	—	—	40—50	10—15
4	—	—	80—100	—	—	10—12	18—25	10—60
5	130—200	—	—	—	25—30	—	40—50	10—30

* В растворе содержится катализ (3—5 г/л). ** В растворе содержится уротропин (15—20 г/л).

ТАБЛИЦА 22
РАСТВОРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Материалы	Растворы	t, °C	τ
Алюминий и обрабатываемые алюминиевые сплавы	NaOH (40—60 г/л)	45—60	≤ 2 мин
	NaOH (10—15 г/л) + NaNO ₃ (5—10 г/л) + Na ₂ CO ₃ (12—15 г/л)	40—55	≤ 2 мин
	NaOH (20—35 г/л) + Na ₂ CO ₃ (20—30 г/л)	40—55	≤ 2 мин
Высококремнистые алюминиевые сплавы	HNO ₃ (230—280 г/л) + HF (7—10 г/л)	15—40	5—20 мин
	HF (120—130 г/л) + HNO ₃ (40—50 г/л)	15—40	1—3 мин
Магнелиевые сплавы	H ₂ SO ₄ (4—6 г/л) + HNO ₃ (80—90 г/л) + K ₂ Cr ₂ O ₇ (4—6 г/л)	20—30	20—30 с
	HNO ₃ (15—30 г/л)	15—30	1—2 мин
Магнелиевые сплавы литые, отлитые в землю или кокиль			
Медь и медные сплавы	H ₂ SO ₄ (130—170 г/л)	50—60	3—5 мин
	H ₂ SO ₄ (900 г/л)	20—30	10—30 с
Глянцевое травление меди	H ₂ SO ₄ (700—800 г/л) + HNO ₃ (60—80 г/л) + HCl (1—2 г/л)	20—30	5—10 мин
Томпак	H ₂ O ₂ [20—30 % (объемн.)] + H ₂ O [80—70 % (объемн.)] + H ₂ SO ₄ [0,1—1,0 % (объемн.)]	40	3—15 мин
Кремнистая бронза	H ₂ PO ₄ [65 % (объемн.)] + CH ₃ COOH [23 % (объемн.)] + HNO ₃ [12 % (объемн.)]	70±5	20—100 с
Титан	HCl (350—400 г/л) + HNO ₃ (80—90 г/л) + NaF (40—50 г/л)	15—25	3—15 мин
	HCl (60 г/л) + NaF (27 г/л) + NaCl (21 г/л)	40—50	3—10 мин
	H ₂ SO ₄ (200—220 г/л) + NH ₄ F (40—50 г/л)	40—50	3—10 мин
Сплав ВТ-1	H ₂ SO ₄ (750 г/л) + HNO ₃ (550 г/л) + HF (200 г/л)	80—95	2 мин
Никель	HNO ₃ (210 г/л) + H ₂ PO ₄ (15—30 г/л)	100—110	2—3 мин

Продолжение

Материал	Растворы	t, °C	τ
Ванадий	FeCl ₃ [5 % (по массе)] + NaCl [10 % (по массе)]	15—25	—
Нитриды	HNO ₃ [90 % (по массе)] + HF [10 % (по массе)]	60—70	—
Тантал	H ₂ SO ₄ [56 % (объемн.)] + HNO ₃ [22 % (объемн.)] + HF [22 % (объемн.)]	15—25	5—10 с
Молибден	K ₃ [Fe(CN) ₆] (300 г/л) + KOH (100 г/л)	—	—
	H ₂ O ₂ (250 мл/л) + NaOH (10 г/л)	40	30—40 мин
Вольфрам	H ₂ SO ₄ [16—18 % (объемн.)] + HF [5—6 % (объемн.)] + H ₂ O [78—79 % (объемн.)]	20	5—10 мин
	KOH [5 % (объемн.)] + K ₃ [Fe(CN) ₆] [25 % (объемн.)] + H ₂ O [70 % (объемн.)]	20	20 ч
Цирконий	HF [70 % (по массе)] + HNO ₃ [5 % (по массе)]	—	—
	HF (3—6 г/л) + NH ₄ F (18—52 г/л)	20—50	10—240 с
Ковар	HCl [40 % (объемн.)] + H ₂ SO ₄ [20 % (объемн.)] + H ₂ O [40 % (объемн.)]	60—90	30—60 с
Инвар, ковар, суперинвар	HNO ₃ [30 % (объемн.)] + CH ₃ COOH [70 % (объемн.)]	70—80	2—3 с
	HCl (конц) + C ₆ H ₁₂ N ₄ (40—50 г/л)	20—25	1—2 мин
Нихром	H ₂ PO ₄ (250 г/л) + H ₂ SO ₄ (90 г/л) + HCl (60 г/л) + HNO ₃ (30 г/л) + C ₄ H ₄ O ₂ (10 г/л)	80	3 мин

* После травления необходимо проводить осветление. Алюминий и его деформируемые сплавы осветляют 30—50 %-ной азотной кислотой, литейные — смесью азотной и плавиковой кислот в соотношении 3:1.

ТАБЛИЦА 23
ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ТРАВЛЕНИЯ СТАЛЕЙ

Обрабатываемые стали	Электрод	Концентрация, г/л					J_a А/дм ²
		H ₂ SO ₄	HCl	HF	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaCl	
Углеродистые Кремнистые Легированные	1	200—500	—	—	2—1	20—25	5—10
	2	—	300 350	0,2—0,3	—	—	5—10
	3	80—100	—	—	—	—	10—20
	4	—	250—300	—	—	—	5—10

* Рабочие температуры электролитов 18—35 °С.

В табл. 23 приведены наиболее распространенные составы электролитов для электрохимического травления черных металлов [18, 45].

Для снятия окислов электрохимическим методом с прецизионных деталей из высокохромистой стали с добавлением молибдена (1Х18М) согласно [3] осуществляется травление в электролите состава, мл/л: серная кислота 110, уксусная кислота 600, бутылочный спирт 120 при $t = 70-80$ °С, $J_a = 10-20$ А/дм² в течение 5—10 мин.

В ряде случаев электрохимическое травление стальных деталей ведут, реверсируя ток, в щелочном электролите следующего состава, г/л: едкий натр 100, триэтилоламин 20 при $J_a = 3-6$ А/дм², $t = 18-25$ °С, соотношение производительности катодного и анодного периодов 4:1. Выпуска детали производятся в анодный период.

Для электрохимической обработки некоторых цветных металлов предложен ряд растворов [45].

Состав электролита для обработки титана, % (по массе): плавиковая кислота 4—5, фторид аммония 5—6, этиленгликоль 89, вода остальное.

Режим травления $J_a = 60-120$ А/дм², $U = 30-50$ В, $t = 60-90$ °С, $\tau = 0,5-3$ мин.

Для никобия и его сплавов предложены электролиты, % (по массе): серная кислота 10, плавиковая кислота 20, этиленгликоль 70 ($J_a = 100-200$ А/дм², $U = 30-50$ В, $t = 60-80$ °С, $\tau = 1-3$ мин); плавиковая кислота 2, фторид аммония 5—6, нитрат аммония 3—4, глицерин 78—80, вода 8—10 ($J_a = 100-200$ А/дм², $U = 50-90$ В, $t = 70-80$ °С, $\tau = 1-3$ мин).

Последний электролит не оказывает агрессивного воздействия на обрабатываемое изделие и оборудование.

Универсальный электролит для электрохимической обработки тугоплавких металлов — никобия, хрома, титана и их сплавов имеет состав, % (по массе): плавиковая кислота 3—4, фторид аммония 5—6, нитрат аммония 5—6, этиленгликоль 83—85, вода. Режим травления: $J_a = 50-150$ А/дм², $U = 20-50$ В, $t = 60-90$ °С, $\tau = 1-3$ мин.

Электрохимическую обработку кобальта проводят в электролите состава, % (по массе): хлорид кобальта 25, этиленгликоль 72, вода 3 при $J_a = 2-3$ А/дм², $t = 20-25$ °С, $\tau = 15-20$ мин.

Электрохимическую обработку тантала проводят в электролите состава, % (объемн.): 56 H₂SO₄, 22 HNO₃, 22 HF при $J_a = 10-20$ А/дм², $t = 40 \pm 5$ °С, $\tau = 8-10$ мин.

Электрохимическую обработку урана проводят в электролите состава, % (объемн.): 50 HF, 2 HCl, 48 H₂O при $t = 40$ °С, $J_a = 0,8-1,0$ А/дм², $\tau = 10$ мин.

2.9. АКТИВИРОВАНИЕ

На поверхности металла после обезжиривания и промывок образуется тонкая пассивная пленка, которую необходимо удалить перед непосредственным погружением деталей в ванну покрытия. Особенно важно активирование (удаление пассивных пленок с поверхности) коррозионно- и жаростойких сталей; без удаления этих пленок, образующихся за счет легирующих компонентов, нельзя нанести качественное металлопокрытие. При активировании, кроме того, слегка протравливается поверхностный металлический слой (без образования шлама), чем обуславливается выявление кристаллической структуры металла.

Поверхности углеродистых сталей, а также меди, никеля и их сплавов активируют в 5—10 %-ной серной или соляной кислоте или их смеси той же общей концентрацией [2, 27—29].

При хромировании коррозионно-стойких сталей возможно их электрохимическое активирование непосредственно в ванне хромирования на аноде при $J_a = 30-50$ А/дм², $t = 50 \pm 5$ °С, $\tau = 15-30$ с. Затем переключают изделие на катод и ведут хромирование по заданному режиму.

При осаждении других металлов активирование проводится следующими способами [3, 45].

Малолегированные и хромистые стали (типа Х18, ШХ15) подвергают химическому активированию в 50 %-ной соляной кислоте при комнатной температуре в течение 10—30 с.

Жаростойкую сталь 8Х4В9Ф2, содержащую много карбидов, активируют в растворе, содержащем два объема азотной кислоты, один объем серной кислоты и 5 г/л сернической кислоты при комнатной температуре в течение 10—30 с.

Хромоникелевые стали активируют как химическим, так и электрохимическим способами. Химическое активирование этих сталей производят в растворе, содержащем 200—250 г/л хлористого никеля и 150—200 г/л соляной кислоты при комнатной температуре в течение 20—60 мин. Электрохимическое активирование сталей этого типа проводят как на аноде, так и на катоде: анодное активирование — в электролите, содержащем 500—800 г/л серной кислоты и 15—20 г/л двуххромового калия, при $J_a = 4-10$ А/дм², комнатной температуре в течение 10—30 с. Катодное — в 15—20 %-ной соляной кислоте при $J_a = 1-2$ А/дм², комнатной температуре в течение 1—2 мин. Катодным активированием полностью устраняется возможность перетравливания в процессе обработки.

2.10. СПЕЦИАЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

На ряд цветных металлов (в частности, на алюминий, магний, титан) при обычных методах подготовки, рассмотренных выше, нельзя нанести прочные металлические покрытия, вследствие поверхностной

окисной пленки эластичной толщиной и большого электроотрицательного потенциала этих металлов.

2.10.1. Алюминий и его сплавы

Подготовку поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением металлопокрытий можно производить механическим, химическим и электрохимическим способами [23, 28, 29].

Механический способ заключается в пескоструйной обработке поверхности, в результате которой она становится шероховатой, чем улучшается прочность сцепления наносимого покрытия с подложкой.

Химическими способами наносят на поверхность алюминия в качестве подслоя металлическую пленку взамен естественной окисной или получают искусственную оксидную пленку, обеспечивающую надежное сцепление металла покрытия с основой.

Из этих способов подготовки поверхности наибольшее распространение получал цинкнкатный. Сущность его заключается в том, что при погружении алюминия и его сплавов в цинкнкатный раствор происходит растворение оксидов алюминия с поверхности обрабатываемых деталей и осаждение на обнажившуюся поверхность цинка.

Перед цинкнкатной обработкой алюминиевые изделия обезжиривают в слабощелочном растворе, протравливают в 25 %-ной серной кислоте при 80 °С, в течение 5 мин и осветляют в разбавленной азотной кислоте. Литые сплавы с высоким содержанием кремния подвергают кратковременному (в течение 3—5 с) травлению в смеси (3:1) азотной и плавиковой кислот.

Наиболее широко используют цинкнкатный раствор, содержащий едкий натр концентрации 400—500 г/л и оксид цинка концентрации 50—100 г/л, при 20—30 °С в течение 30—60 с.

Для обработки сплавов алюминия с большим (6—10 %) содержанием магния цинкнкатную обработку проводят в растворе, содержащем (г/л): едкий натр концентрации 500 г/л и сульфат цинка концентрации 100 г/л.

При обработке алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния и цинкнкатный раствор добавляют 5 мл/л плавиковой кислоты.

Мелкокристаллические цинкнкатные пленки получают в результате обработки модифицированным раствором следующего состава (г/л): едкий натр 500, оксид цинка 100, хлорное железо I, стигматова соль 10 при 20—30 °С в течение 30—60 с.

Контактная пленка цинка на алюминии должна иметь равномерный голубоватый оттенок, без просветов и пятен. При получении недоброкачественных цинковых пленок, а также для улучшения качества сцепления наносимого покрытия с алюминиевой основой первичную цинкнкатную пленку необходимо снять в 15—20 %-ном растворе азотной кислоты (за 20—30 с) и нанести повторно. Продолжительность вторичной цинкнкатной обработки 8—10 с.

Цинкнкатные растворы готовят на основе оксида или сульфата цинка. Для этого расчетное количество оксида цинка растворяют в теплой воде, а затем при перемешивании добавляют едкий натр концентрации 200 г/л до выпадения осадка. Осадку гидроксидов цинка дают отстояться, промывают его 2—3 раза холодной водой, а затем растворяют в едком натре.

Цинкнкатную пленку получают электрохимическим способом в электролите следующего состава, г/л: фтороборат цинка 180—250, фторид алюминия 25—30, солянокислый корень 0,5—1,0 при 18—25 °С, $I_k = 1 \div 3$ А/дм²; продолжительность обработки 1—2 мин, толщина покрытия <0,2 мкм.

При необходимости в этом же электролите можно и удалить цинковую пленку при $I_k = 5 \div 8$ А/дм² в течение 8—10 с. Затем обрабатываемые детали поляризуют катодно и толщину цинкового слоя доводят до 5 мкм.

На алюминии и его сплавах можно получать и контактные пленки никеля. Механизм образования этих пленок и предварительная обработка алюминия аналогичны цинкнкатной обработке.

Контактное никелирование алюминия ведут в растворе, содержащем 70 %-ную ортофосфорную кислоту и хлорид никеля концентрации 15 г/л, при 18—25 °С в течение 2 мин.

В этом растворе образуется серая несплошная пленка без мажущего налета.

Контактный никель можно нанести на алюминий разных марок, включая А00, АМ-3, В-95, АМц, АЛ-9, Д-16. На никелевую контактную пленку можно нанести разные металлопокрытия — химический никель, медь, серебро. Коррозионная стойкость серебряного алюминия при использовании в качестве подслоя контактного никеля значительно выше, чем при цинкнкатном способе подготовки.

Другим электрохимическим способом подготовки поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением металлопокрытий является метод непосредственного никелирования деталей из алюминия в электролите с добавками фтористого натрия и персульфата калия. Фторид активирует поверхность катода и связывает образующиеся ионы алюминия во фторалюминатный комплекс. Персульфат тормозит выделение контактного металла и вместе с повышением температуры благоприятно влияет на условия осаждения покрытия.

Состав электролита (г/л): сульфат никеля 200, борная кислота 25, фторид натрия 2, персульфат калия 2. Режим обработки: $t = 50$ °С, катодная плотность тока $I_k = 1 \div 2$ А/дм², pH—4,5—5,4.

Для утолщения сцепления покрытия с алюминиевой основой необходима термическая обработка при 200 °С в течение 30 мин.

Непосредственное никелирование алюминия и его сплавов можно вести и в растворах химического никелирования. Перед нанесением покрытия детали обезжиривают в слабощелочных растворах и подвергают длительному активированию (до 30 мин) в 3—5 %-ных растворах соляной или серной кислоты.

Для непосредственного химического никелирования алюминия и его сплавов можно использовать как щелочные, так и кислые электролиты [23].

Алюминиевые изделия с никелевым покрытием подвергают термической обработке при 180—200 °С в течение 90—120 мин.

Гальванические покрытия можно наносить также и на предварительно анодированный алюминий и его сплавы. Для получения надежного сцепления покрытия с основой перед анодированием необходимо предварительное травление в 15 %-ой соляной кислоте или в растворе, содержащем 15 %-ную соляную кислоту и фторид натрия концентрации 1 г/л.

Алюминий и его сплавы перед нанесением гальванопокрытия анодируют в ортофосфорной кислоте концентрации 250—350 г/л при 18—35 °С, $I_k = 1,3 \div 1,5$ А/дм², $U = 15 \div 20$ В в течение 10—15 мин [17].

Непосредственно на анодированный слой можно осаждать металлопокрытия из слабощелочных растворов желателно по подслою меди, нанесенному из пирофосфатного электролита.

2.10.2. Магний и его сплавы

Подготовка поверхности магния и его сплавов сводится к нанесению контактной пленки цинка на обрабатываемую поверхность. Так как маг-

Основной металл	Покрытие	Раствор для травления	t, °C	t, мин
Бериллий	Разными металлами	HNO ₃ (100%)	15—25	1—2
Вольфрам	То же	NaOH (150—200 г/л)	15—25	5—10
Молибден	»	NaOH (150—200 г/л)	15—25	5—10
	Медные подложки или нанесение других покрытий по подслою меди	H ₂ SO ₄ (160—180 г/л), HF (50—60 г/л)	15—25	5—10
	Рутенирование	H ₂ SO ₄ (50%)	60—70	20—30
Никобий	Никелирование	HNO ₃ (50%), HF (50%)	15—25	1—2
Тантал	Контактное меднение	HNO ₃ (100—150 г/л), HF (30—40 г/л)	15—25	0,3—0,5
	Разными металлами	HF [20—35% (по массе)]	15—25	0,5
Торий	Разными металлами	H ₂ SO ₄ [15% (по массе)]	25—30	5
Уран	Никелирование	H ₃ PO ₄ (50%), HCl (2%)	40	40

Примечание
—
При наложении переменного тока частотой 50 Гц и плотностью 100—200 А/дм ² . Электроды — никелевые пластины. Перед меднением наносится тонкий слой никеля (из хлоридного электролита) или хрома
Условия процесса те же. Перед меднением наносится слой никеля из хлоридного электролита (NiCl ₂ ·6H ₂ O — 250 г/л, HCl 180—220 мл/л) при J _к =5÷6 А/дм ² , t=40÷50 °C
Меднение ведется из цианного электролита
—
В хлоридном электролите при J _к =20÷40 А/дм ² в течение 20—60 с
В растворе состава, г/л: (60÷80) CuSO ₄ ·5H ₂ O, (30÷50) FeSO ₄ ·7H ₂ O, (400÷500) HF, (30÷50) NaCl, (1÷2) KI при t=50±10 °C в течение 1—2 мин
Оксидная пленка удаляется электролитически на аноде при J _а =2 А/дм ² , после чего предварительно наносится никелевое покрытие из хлоридного электролита
Для покрытия не рекомендуется использовать электролиты, содержащие хлориды с pH<4
Травление проводят электролитически на аноде при J _а =0,8—1,0 А/дм ² . Никелирование в электролите состава, г/л: 70 NiSO ₄ ·7H ₂ O, 5,5 NH ₄ Cl при J _к =3,0 А/дм ² , t=25÷40 °C, pH=3,5÷5,5

ний и его сплавов в щелочах не растворяются, то для нанесения контактного слоя используется раствор пирофосфата цинка, в котором удаляется оксидная пленка и вытесняется металлический цинк, свой которого в ~100 раз толще пленки, получаемой при цинкатной обработке алюминия [23, 28, 29].

Перед нанесением контактного слоя поверхность магния и его сплавов следует тщательно обезжирить и протравить. Раствор для травления выбирают в зависимости от состава магниевого сплава.

Деформированные магневые сплавы типа МА1—МА8 протравливают в растворе следующего состава, г/л: хромовый ангидрид 180, нитрат натрия 30, фторид калия 25 при 18—25 °C в течение 0,5—2,0 мин.

Литейные магневые сплавы протравливают в концентрированной ортофосфорной кислоте или в растворе, содержащем хромовый ангидрид (280 г/л), азотную кислоту (25 мл/л) и плавиковую кислоту (8 мл/л), при комнатной температуре в течение 0,25—3,0 мин.

Прецизионные изделия из магневых сплавов обрабатывают в растворе хромового ангидрида (120 г/л) при комнатной температуре в течение 2—10 мин.

Для полного и равномерного покрытия всей обрабатываемой поверхности по окончании травления необходимо после промывки подвергнуть изделия дополнительно активированию в растворе, содержащем ортофосфорную кислоту (250 мл/л) и бифторид калия (100 г/л), при комнатной температуре в течение <2 мин.

Контактный слой цинка наносится в растворе следующего состава, г/л: сульфат цинка 40—45, пирофосфат натрия 180—210, фторид калия 7—8, карбонат натрия 5 при 80—90 °C, pH=10÷10,5, в течение 3,5 мин (на изделия из легированного магния) и 5—7 мин (на изделия из алюминийсодержащих сплавов); толщина покрытия 1—2 мкм

При хромировании магния и его сплавов для надежного сцепления на контактную пленку необходимо нанести подслои металлов из диагностического электролита следующего состава, г/л: дианид меди 40, дианиды натрия 50–55 (общий), 5–7 (свободный), едкий натр 6–8, карбонат натрия 25–30 при 65–70°C, pH=12,2–12,8. Изделия необходимо зашивать в ванну меднения под током и первые 25–30 с поддерживать $j_{\text{к}} = -3 \div 5 \text{ А/дм}^2$, после чего уменьшить плотность тока до 1,5–2,0 А/дм² до получения покрытия необходимой толщины (310 мкм).

Наибольшее распространение средствостов подготовки поверхности титана и его сплавов перед нанесением металлопокрытий получил гидридный способ. Сущность его заключается в травлении титана и его сплавов в водных растворах серной, соляной, азотной и плавиковой кислот или их смесей. При этом на обрабатываемой поверхности образуется чешуя гидрида титана черного цвета, которая долго сохраняет устойчивость к окислению. Чешуйчатый гидридный наплав образуется только на однофазных сплавах титана с α -фазой (структурной типа ВТ-1, ОТ-4, ТС5) [23, 29].

Лучшие результаты достигаются при предварительном травлении в растворе, содержащем плавиковую (80—100 г/л) и азотную (20—30 г/л) кислоты, в течение 3—5 мин при комнатной температуре.

Гидридную пленку получают при комнатной температуре в одном из следующих растворов, м/л: 1) этиленгликоль 800, плавиковая кислота 200, фторид цинка 100, за 1—2 мин (в этом растворе гидридную пленку можно получить и электролитически при анодной обработке с катодами из графита по следующему режиму: $J_a = 5,0$ А/дм², $t = 20-25^\circ\text{C}$, $U = 18$ В, $\tau = 5-10$ мин);

После образования гидридной пленки на поверхность титана можно нанести медное или хромовое покрытие.

При меднении вывалевают тонкий (3—5 мкм) слой меди из пиррофосфатного или цинкостного (с содержанием свободного цинка — 6,7—8,3 г/л) электролита меднения. Затем платиновые изделия с медным подслоем подвергают термообработке при 400—500 °С в течение 10—20 мин, после чего активируют поверхность и наносят основной слой меди из любых электролитов.

Хромируют титан в стандартном электролите хромирования (см. гл. 7) при 70°C. Детали в ванну загружают без тока, начальная плотность тока достигает 100 А/дм² и поддерживается в течение 5 мин, а затем ее постепенно снижают до оптимального значения 25—30 А/дм². По этому режиму осаждают молочный хром с оптимальным для бар-

Другим методом подготовки поверхности титана является нанесение контактных пленок металлов — цинка, никеля, кобальта. Лучшие результаты получаются при нанесении контактных пленок никеля.

Контактное никелирование осуществляют в растворе следующего состава, г/л: сульфат (хлорид) никеля 20—30, аммоноуксусная кислота 10—15, фторид калия 5—15, при комнатной температуре, pH=3,0, в течение 5 мин.

После нанесения контактной никелевой пленки на поверхность танталовых изделий осаждают гальваническое или химическое никелевое покрытие с составом при необходимости и другие виды покрытий.

В ряде случаев необходимо наносить металлические покрытия на изделия из жаропрочных, тугоплавких и даже радиоактивных металлов для повышения их стойкости к окислению при высоких температурах и коррозионному воздействию различных агрессивных сред, облегчения условий лайки, придания свойств специального назначения [18, 38, 45].

В табл. 24 приведены основные технологические приемы подготовки ряда чистых металлов к нанесению гальванических покрытий,

Глава 3 ЦИНКОВАНИЕ И КАДМИРОВАНИЕ

Цинк — двухвалентный металл светло-серого цвета с атомной массой 65,4, плотностью 7,13 г/см³, температурой плавления 419°C. Твердость цинка сравнительно низка. Микротвердость цинковых покрытий зависит от толщины их нанесения и природы электролита. Так, микротвердость цинковых покрытий, полученных из кислого электролита с добавкой декстрина, ~1,4 ГПа, стального клея ~0,8 ГПа, желатина 1,8 ГПа, полиэтиленполиамина 1,8–2,0 ГПа. Микротвердость осадков цинка, полученных из дианодных электролитов, 0,4–0,5 ГПа [27, 37].

Удельное электросопротивление цинка 0,055 Ом·мм, теплопроводность 125,6 Вт/(м·К). В сухом воздухе цинк и диночные покрытия выстойчивы, во влажном воздухе и пресной воде покрываются белой пленкой карбонатов и в окисных соединений, защищающих цинк от дальнейшего разрушения. В морской воде цинк умеренно стоек. Цинк быстро разрушается кислотами и концентрированными щелочами, легко реагирует с сероводородом и сернистыми соединениями.

Стандартный потенциал цинка равен $-0,76$ В. Цинковые покрытия защищают стальные изделия от коррозии электрохимической. Цинк в жестких условиях эксплуатации не должен сопрягаться с другими металлами, кроме цинка, кадмия и оксидированного алюминия, ввиду значительной коррозии в сопряжениях.

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных изделий. Срок службы цинковых покрытий зависит от усло-

ний эксплуатации и толщины покрытия. Считается, что скорость коррозии цинка в сельской местности составляет 1–1,5 мкм/год, а в городской местности, атмосфера которой загрязнена промышленными газами, 6–8 мкм/год.

Электролитическое цинкование широко применяют в разных отраслях машиностроения, для покрытия крепежных деталей, стержней и др. металлов изделий. Широко известны процессы цинкования проволоки, ленты, стальных листов на проходе.

В табл. 25 даны основные области применения цинковых покрытий в зависимости от условий эксплуатации и толщины [44]

ТАБЛИЦА 25

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Условия эксплуатации	Толщина покрытия, мкм	Применение
Легкие	3–6	Крепежные резьбовые детали с шагом до 0,4 мм
Легкие	6–9	Детали приборов, станков
Средние, жесткие	9–12	Крепежные резьбовые детали с шагом до 0,4 мм
Средние	15–18	Защита от коррозии разных деталей
Средние, жесткие	24–30	
Жесткие, очень жесткие	36–42	

Для цинкования используют большое количество электролитов. Они делятся на кислые и щелочные. К кислым электролитам цинкования относятся сульфатные, борфтористоводородные, хлоридные, бензолсульфоновые, к щелочным — цианидные, цинкаты, аммиачные, пиррофосфатные, полиэтилениминовые.

3.1.1. Кислые электролиты

Сульфатные электролиты не токсичны, стабильны, высокопроизводительны, сравнительно дешевы. Катодный и анодный выход цинка по току в кислых электролитах близок к 100 %. Детали, покрываемые в кислых электролитах, имеют значительно меньшую степень наводороживания, чем другие типы цинковых электролитов, поэтому в них предпочтительно покрывать тонкостенные, термически обработанные детали (пружин, пружинные шайбы, контакты и др.). К недостаткам сульфатных электролитов следует отнести низкую растворяющую способность, что не позволяет покрывать в них сложнوبرофильрованные изделия. Известен ряд добавок, которые повышают растворяющую способность кислых электролитов цинкования.

Наиболее широко кислые электролиты применяются для покрытия деталей несложной конфигурации, крепежа, листов, проволоки, как в стационарных ваннах, так и в автоматических линиях.

Сульфатные электролиты цинкования состоят в основном из следующих компонентов — соли цинка, буферной добавки, соли, вводимой в ванну для повышения электропроводности электролита, и поверхностно-активных добавок, улучшающих качество и структуру осадков. В качестве соли цинка наиболее часто используют сульфат цинка, имеющий высокую растворимость в воде (до 700 г/л при комнатной температуре).

В качестве буферных добавок в сульфатных электролитах цинкования наиболее часто используют борную кислоту, соли уксусной кислоты, а также сернокислый алюминий или алюминиевые квасцы. Для повышения электропроводности электролита в раствор вводят сульфаты или хлориды натрия и аммония.

Составы и режимы работы сульфатных электролитов цинкования, наиболее широко применяемых в отечественной промышленности, приведены в табл. 26 [22, 23, 27].

Электролит 1 применяют для осаждения матовых осадков цинка. Его используют для покрытия изделий простой конфигурации. Электролиты 2–4 применяют для блестящего цинкования: электролиты 2 и 3 — преимущественно для покрытия деталей, вращающихся в барабанах, электролит 4 — для цинкования изделий на подвесках. Электролит 5 применяют для покрытия проволоки, ленты, листового стали в специальных установках на проходе.

Дефекты, возникающие при использовании сульфатных электролитов цинкования, их причины и способы устранения приведены в табл. 27.

К кислым электролитам относятся также фторборатные электролиты цинкования, позволяющие получать высококачественные покрытия при высокой катодной плотности ($>15 \text{ А/дм}^2$).

Фторборатные электролиты обеспечивают хорошее качество сцепления покрытия при их нанесении на пассивирующиеся поверхности, в частности на хромистые стали. Катодный выход по току в этих электролитах ~100 %. Недостатком фторборатных электролитов является их низкая растворяющая способность, поэтому их используют для цинкования деталей несложной конфигурации, проволоки и ленты на проходе [23].

Состав, г/л, и режим работы фторборатного электролита цинкования: фторборат цинка 250–300, фторборат аммония 25–30, борная кислота 10–15, титмоченная 4,0–5,0, поверхностно-активная добавка 1,5–2,0; pH=3,0–4,5, $I_{\text{к}} \leq 4,0 \text{ А/дм}^2$ при комнатной температуре, $I_{\text{к}} \leq 10,0 \text{ А/дм}^2$ при 35–40 °С.

ТАБЛИЦА 26

СОСТАВЫ, г/л, СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Составы, г/л	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	K_2MnO_4	CH_3COONa	Декарикс	H_2BO_3	$\text{K}^+(\text{HCO}_3^-)$	V_2	ДПУ	$\text{m}^3(\text{HCO}_3^-)$	pH	$I_{\text{к}} \text{ А/дм}^2$	$t, ^\circ\text{C}$
1	200–220	50–100	30	—	15–20	10	—	0,2–0,3	—	—	—	3,8–4,5	0,5–2,0	18–25
2	200–220	70–80	—	—	—	10	—	—	—	—	—	3,5–4,5	1,0–1,5	18–25
3	200–250	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	4,0–4,5	2,0–2,5	18–25
4	250–350	100–125	—	—	—	10	—	—	1,5–2,0	1,5–2,0	5–8	3–4	1,0–5,0	40–50
5	450–700	4–6	25–30	—	—	—	2–5	—	—	—	—	3,5–4,5	1,0–3,0	40–50

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Наросты, пригары, образование крупнокристаллических осадков	Завышенная катодная плотность тока, защелачивание электролита, низкое содержание цинковых солей в электролите	Снизить плотность тока. Подкислить электролит разбавленной серной кислотой. Провести химический анализ электролита и довести содержание солей цинка до рецептурного
Покрyтие шероховатое Цвет покрытия темный при всех плотностях тока	Механические примеси в электролите Накопление в электролите посторонних примесей органических соединений	Отфильтровать электролит Добавить пероксид водорода (1—2 мл/л) Подкислить электролит (до pH=2÷3), проработать электролит током Сменить ванны подкисловки. Проконтролировать pH электролита и довести его до требуемого значения
«Пузыри», отслаивание покрытия	Плохая подготовка поверхности металла перед покрытием, наводороживание металла в процессе подготовки, заниженная кислотность	Проработать электролит током. Подкислить раствор кислотой до требуемого значения pH Подкислить электролит и проработать током Добавить пероксид водорода (0,5—10 мл/л) Откорректировать электролит по блескообразователям до требуемого значения
Хлопьевидные сгустки в растворе	Длительное пребывание электролита без тока, защелачивание раствора	
Темные, полосчатые осадки, пitting	Неорганические (солей меди, олова) и органические примеси в электролите	
Снижение блеска покрытий в электролитах блестящего цинкования	Уменьшения или несоответствующая концентрация блескообразователей в электролите	

Приготовление электролитов. Все входящие в состав электролита компоненты, за исключением декстрина и блескообразователей, растворяют в отдельных емкостях в подогретой до 60—70 °С воде, после чего все растворы заливают через фильтры в рабочую ванну. После заполнения ванны электролитом до рабочего уровня, его желательно проработать (особенно при приготовлении электролита блестящего цинкования) током на случайных катодах при $J_k=0,5 \div 0,8$ А/дм² в течение 8—15 ч.

Декстрин тщательно размешивают в небольшом количестве холодной воды, подогревают до 60 °С и переливают в рабочую ванну.

Блескообразователи предварительно растворяют в воде или электролите и вводят в рабочую ванну.

При отсутствии готовой борфтористоводородной кислоты или если ее приготавливают следующим образом: в гидравлическую кислоту при перемешивании вводят расчетное количество борной кислоты. Фторборат цинка и аммония получают, добавляя в борфтористоводородную кислоту при тщательном перемешивании оксид цинка или гидроксид аммония

3.1.2. Цианидные электролиты

У цианидных электролитов наибольшая рассеивающая способность среди всех электролитов цинкования. Применением цианидных электролитов обеспечивается получение мелкокристаллических малопористых осадков. К недостаткам цианидных электролитов следует отнести их высокую токсичность, неустойчивость состава вследствие карбонизации цианидов, меньшую скорость осаждения по сравнению с некоторыми кислотными (например, фторборатными) электролитами, высокую стоимость.

Основными компонентами цианидных электролитов являются цианидные комплексные соли цинка $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ или $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, цинкат натрия (Na_2ZnO_2) или калия, свободный цианид — NaCN или KCN , свободная щелочь — NaOH или KOH

Свободный цианид и щелочь не только образуют комплексную соль цинка, но и способствуют увеличению электропроводности растворов, устраняют пассивацию анодов, обеспечивают устойчивость комплексных солей, предупреждая их гидролиз. Кроме указанных солей, в цианидных электролитах присутствуют карбонаты щелочных металлов, образующиеся за счет карбонизации цианида и щелочной углекислотой воздуха.

Для улучшения качества и блеска осадков цинка в цианидные электролиты вводят специальные добавки, среди которых наибольшее практическое применение получили глицерин, сульфид натрия, соли тяжелых металлов, различные, в основном органические, блескообразователи

Наиболее распространенные цианидные электролиты цинкования, нашедшие промышленное применение, приведены в табл. 28 [22, 23, 27].

Электролит 1 применяют для матового цинкования деталей в стационарных ваннах и барабанах. Электролит 2 — для цинкования из-

ТАБЛИЦА 28
СОСТАВЫ, г/л, ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролиты	ZnO	NaCN (KCN)	NaOH (KOH)	Na ₂ S	C ₆ H ₅ (OH) ₃	$J_{\text{ис}}$, А/дм ²	t, °С
1	40—45	80—85	40—60	—	—	1,5—2,0	18—25
2	4—10	15—40	10—24	—	—	0,5—2,0	38—40
3	40—45	80—90	80—95	0,5—5	3—8	18—35	20—25
4*1	40	90	70	—	—	3—5	20—25
5*2	40	(55—65)	(125—145)	2—5	3—5	2—4	20—25
6*3	40—45	85—95	70—80	—	—	30	30±5
7*4	40—45	65—95	70—80	—	—	1—1,5	20—25

*1 Содержится, г/л, молибдат натрия 3, гипосульфат натрия 3, тиомочевина 6.

*2 Содержится метатитанат калия 0,3—1,0 г/л.

*3 Содержится ВЦ-1 8 мл/л.

*4 Содержится ВЦ-2 4 мл/л.

ТАБЛИЦА 29
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЦИНКОВАНИЯ В ЦИАНИДНЫХ
ВАННАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрывные темное, пятнистое	Электролит загрязнен солями железа, свинца, меди, олова и т. д.	Добавить в электролит сульфид натрия 2—3 г/л, тщательно перемешать, затем добавить цинковый порошок. Электролит отфильтровать и проработать током при $I_{\text{к}}=0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$
Малая скорость осаднения цинка, обильное газовыделение на катоде	Избыток цианида и недостаток цинка в электролите Низкая температура электролита и плотность тока	Откорректировать электролит по данным химического анализа до требуемого состава Нагреть электролит до 20—25 °С и повысить $I_{\text{к}}$ до требуемой величины Добавить соль цинка
Сцепление с изделием плохое Низкая рассеивающая способность электролита — плохо прокрываются углубления	Избыток цианида в электролите Высокая концентрация цинка в электролите при относительно низкой концентрации цианида и щелочи Перегрев электролита	Провести химический анализ электролита и довести концентрацию цианида и щелочи до требуемого значения
Полосчатые и хрупкие цинковые покрытия	Загрязнение электролита органическими примесями	Снизить температуру электролита Отфильтровать раствор с активированным углем (1—2 г/л). Проработать электролит током при $I_{\text{к}}=0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$
Белый рыхлый налет на стенках ванны и верхних участках анодов, аноды плохо растворяются	Накопление в электролите карбонатов (свыше 100 г/л) Пассивирование анодов	Ввести гидроксид бария или кальция (из расчета 1,5 г на 1 г карбонатов) и тщательно отфильтровать электролит Добавить в электролит цианид натрия, засчитать аноды металлической щеткой, увеличить анодную поверхность Добавить блескообразующую добавку
Ухудшение блеска осадков в электролитах блестящего цинкования	Недостаток блескообразователя Низкое содержание токопроводящих солей в электролите Высокая температура электролита	Добавить в электролит динатрий и щелочь по данным химического анализа Снизить температуру раствора до требуемой

дельной сложной конфигурации. Электролиты 3 и 4 — для блестящего цинкования. Электролит 5 — при необходимости удаления водорода из цинкового покрытия после термобработки при 200 °С в течение 30—60 мин. Электролиты 6 и 7, разработанные институтом химии и химической технологии АН ЛитССР, применяют для блестящего цинкования на подвесках (электролит 6) и в барабанных ваннах (электролит 7).

Приготовление электролитов. Цианиды натрия, калия и едкий натр растворяют в отдельных емкостях в минимальном количестве теплой воды в железных баках. Затем растворы этих компонентов декантируют в отдельную емкость, в которой их подогревают до 70—80 °С. В подогретый раствор вводят при энергичном перемешивании оксид цинка в виде густой массы или водной суспензии. Раствору дают отстояться, затем декантируют его в рабочую ванну, добавляют водный раствор сульфата натрия и глицерина, доливают водой до рабочего уровня. Перед введением блескообразователей электролит необходимо проработать током на «случайных» катодах до получения светлых осадков цинка.

При составлении цианидных ванн необходимо строго соблюдать правила техники безопасности, работу проводить только в отдельных помещениях с надежной вытяжной вентиляцией (табл. 29).

3.1.3. Цинкатные электролиты

По своей рассеивающей способности наиболее близки к цианидным цинкатные электролиты цинкования. Они просты и более устойчивы, чем цианидные по составу, не требуют тщательного ухода, экономичны, имеют достаточно широкий диапазон допустимых плотностей тока.

Основными компонентами цинкатных электролитов являются комплексная соль цинка $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ или $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ и свободная щелочь, а также добавки, повышающие рассеивающую способность электролитов, блеск и катодную плотность тока.

В табл. 30 приведены составы цинкатных электролитов и режимы электроосаждения [21, 23, 27—29].

Электролиты 1 и 2 применяют для матового цинкования изделий конфигурации простой (электролит 1) и сложной (электролит 2). Электролиты 3—6 применяют для блестящего цинкования.

ТАБЛИЦА 30
СОСТАВЫ, г/л, ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ И РЕЖИМЫ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	ZnO	NaOH	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CS}(\text{NH}_4)_2$	Полистиленгликоль	$I_{\text{к}}, \text{А/дм}^2$	t, °С
1	15—20	190—250	0,2—0,5	—	—	2—2,5	50
2	4,5—7	80—120	0,3—0,5	—	—	2—3,0	50
3*	10—12	90—100	—	0,1	—	1—2,5	18—25
4**	10	100	—	—	1—2	0,5—1,0	20—50
5	12—17	80—110	—	0,05—0,1	2—5	1,5—2,5	18—25
6**	15	90—120	—	—	—	0,5—4	20—30

*1. Электролит содержит блескообразователь БЦУ 7 мл/л, полистиленгликоль 1 мл/л, ваннаты аммония 0,02 г/л и желатину 0,1 г/л.

**2. Электролит содержит трилон Б 5 г/л и вературный альгидат 0,05 г/л.

**3. Электролит содержит добавки НБЦ-Ф и НБЦ-К по 10 г/л.

ТАБЛИЦА 31
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЦИНКОВАНИЯ В ЦИНКАТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Низкая скорость образования покрытий, сильное газовыделение на катоде, хрупкость осадков	Повышенное содержание цинка по отношению к щелочи в растворе Пассивация анодов	Довести соотношение щелочи и цинка в электролите до 9:1—10:1. Увеличить площадь анодов Зачистить аноды металлической щеткой. Увеличить анодную площадь
Темное покрытие, особенно при низких плотностях тока	Несоответствие между содержанием цинка и щелочи в электролите Попадание примесей солей тяжелых металлов	Довести соотношение щелочи и цинка в электролите до 9:1—10:1 Проработать электролит током на «случайных» катодах при $J_k = 0,5 \div 0,8$ А/дм ²
Снижение концентрации цинка в электролите	Недостаточная площадь анодов Низкая концентрация щелочи в электролите	Увеличить количество анодов в ванне Довести концентрацию щелочи в электролите до рецептурного значения
Увеличение концентрации цинка в электролите	Большая анодная площадь	Уменьшить число анодов, заменить часть цинковых анодов стальными
Обильное газовыделение на катоде, черные пятна на деталях, отдельные участки без покрытия	Попадание хрома в электролит	Проработать электролит током на «случайных» катодах при $J_k = 0,5 \div 0,8$ А/дм ² . Тщательно проверить и восстановить изоляцию на подвесках
Помутнение электролита	Много (≥ 80 г/л) карбонатов в электролите	Охладить электролит до 5—10 °С, выдержать при этой температуре 24—48 ч, затем декантировать или отфильтровать

Электролит 6, разработанный институтом химии и химической технологии АН ЛитССР, используется как в стационарных (при $J_k = 1 \div 4$ А/дм²), так и барабанных ваннах ($J_k = 0,5 \div 1,5$ А/дм²), корректируется добавлением НБЦ-К из расчета 0,5 г на 1000 А·ч.

Приготовление электролитов. В отдельной емкости с небольшим количеством воды растворяют NaOH или KOH. К раствору щелочи осторожно при непрерывном перемешивании вводят расчетное количество ZnO до полного растворения. Затем в ванну доливают воду до $\frac{3}{4}$ ее объема, тщательно перемешивают полученный раствор цинката натрия (калия) и декантируют его в рабочую ванну. В последнюю очередь вводят добавки, предварительно растворенные в воде или электролите. Основные нарушения процесса цинкования в цинкатых электролитах и способы их устранения приведены в табл. 31.

3.1.4. Пирофосфатные электролиты

В пирофосфатных электролитах цинк находится в виде комплексного аниона — $[Zn(P_2O_7)_2]^{4-}$. Эти электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности цинковых электролитов. Пирофосфатные электролиты совершенно легкосмываемы и их эксплуатация не требует вытяжной вентиляции. Основным недостатком их является низкая растворимость пирофосфата цинка, вследствие чего осаждение ведут при относительно низких плотностях тока [22, 23].

В ГОСТ 9047—75 рекомендовано использовать пирофосфатный электролит цинкования, содержащий, г/л: сульфат цинка 50—60, пирофосфат натрия 180—200, гидрофосфат алюминия 16—20, декстрин 3—5, при $t = 50 \div 55$ °С, $J_k = 1 \div 3$ А/дм², pH = 8,0 ± 0,3.

Для цинкования деталей в барабанах и стационарных ваннах используют электролит, содержащий, г/л: сульфат цинка 35—40, пирофосфат калия 140—150, гидрофосфат натрия 50, декстрин 10 при $J_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², $t = 18 \div 25$ °С, pH = 11,2 ± 11,6, в случае нанесения покрытия деталей в барабанах. В стационарных ваннах при 50 °С и интенсивном перемешивании плотность тока можно повысить до 4—5 А/дм².

Приготовление электролитов. Расчетное количество пирофосфата натрия (или калия) и сульфата цинка растворяют в отдельных емкостях в подогретой до 70—80 °С воде. Затем при перемешивании в раствор пирофосфата натрия вливают раствор сульфата цинка. Образовавшийся пирофосфат цинка растворяют при интенсивном перемешивании и избыток пирофосфата натрия (калия). Далее раствору дают отстояться и образовавшийся при этом кристаллический осадок сульфата отфильтровывают или отделяют декантируя. В последнюю очередь вводят предварительно растворенный гидрофосфат алюминия, доливают ванну до рабочего уровня, добавляют расчетное количество добавок и корректируют pH раствора.

3.1.5. Аминокислотные электролиты

Практическое применение получили также электролиты цинкования на основе аминокислотных соединений. В качестве комплексообразователей в этих электролитах используются аминокислоты, моноаминотриэтиленгликоли, полнотриэтиленгликоли и некоторые другие комплексообразователи.

В табл. 32 приведены составы аминокислотных электролитов цинкования [21, 23, 27].

ТАБЛИЦА 32
СОСТАВЫ, г/л, АМИНОКОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ
И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ 18–25 °С

Электролит	ZnO	NH ₄ Cl	Желатина (или столяр- ный клей)	J_K , А/дм ²	pH
1*1	30	180	1–1,5	1–2	8–9
2*2	30	180	1–1,5	1–2	8–9
3*3	30	180	1–1,5	1–2	8–8,8
4*4	—	100–120	—	1–4	8

*1 Электролит содержит, г/л: сульфаты аммония ≤30 и кадмия 2, 20 %-ный раствор этилендиамина 160.

*2 Электролит содержит, г/л: хлорид кадмия 2, 40 %-ный раствор моноэтаноламина 160.

*3 Электролит содержит, г/л: 75 %-ный раствор триэтиламина 250.

*4 Электролит содержит, г/л: полиэтиленполиамин 80–90, сульфат цинка 70–80.

Приготовление электролитов. Электролиты на основе оксида цинка готовят следующим образом: в половине объема воды при 70–90 °С растворяют хлорид аммония и полученный раствор приливают небольшими порциями при перемешивании к оксиду цинка, предварительно смоченному водой. После охлаждения раствора до 35–40 °С в него вводят комплексообразователь и предварительно приготовленный раствор клея (или желатина). В последнюю очередь вводят соли кадмия в виде соответствующих аминок комплексов. Перед эксплуатацией электролиты прорабатывают током на случайных катодах при $J_K = 0,5 \pm 0,8$ А/дм² из рачета 1–5 А·ч/л.

В ходе приготовления глицеринполиаминового электролита сначала в отдельной емкости растворяют сульфат цинка, а затем вливают при тщательном перемешивании полиэтиленполиамин. После охлаждения электролита в него добавляют концентрированный раствор хлорида аммония. Полученный раствор тщательно перемешивают, через фильтр вводят в рабочую емкость и доливают до требуемого уровня водой.

3.1.6. Хлораммонийные электролиты

Электролитами, которые могут эффективно работать как в кислой, так и в щелочной среде, являются хлораммонийные электролиты. У них сравнительно высокая рассеивающая способность, широкий интервал рабочих плотностей тока при катодном выходе по току, близком к 100 %. Из этих электролитов получают светлые, мелкозернистые, хорошо освещающиеся осадки цинка. В состав хлораммонийных электролитов входят соль цинка, хлорид аммония, буферное соединение и добавки различного назначения.

В табл. 33 приведены составы хлораммонийных электролитов цинкования [22, 23, 27, 44].

Электролиты 1, 2 применяют для получения матовых осадков цинка: электролит 1 — для цинкования мелких изделий в колоколах и барабанах напыльно, электролит 2 — для цинкования в стационарных ваннах и автоматических линиях. При реверсировании тока с соотношением $t_K : t_A = 8 : 1$ (с) катодную плотность тока в этом электролите можно повысить до 6 А/дм². Электролиты 3–6 блестящего цинкования.

ТАБЛИЦА 33
СОСТАВЫ ХЛОРАММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Электро- лит	ZnSO ₄ · 7H ₂ O, г/л	ZnO, г/л	NH ₄ Cl г/л	H ₂ BO ₃ , г/л	Клей механо- вый, г/л	Диспер- гатор HFO, мл/л	ДЛТН- 102А, мл/л	ДЛТН- 102Б, мл/л	pH	J_K , А/дм ²	t_K , °С
1	—	12–15	240–260	20–25	—	—	—	—	5,8–7,5	0,5–1,5	20–30
2	—	100	300	—	5–6	—	—	—	7,8–8,4	2–4	20–25
3*1	—	30–40	200–220	—	—	6–8	—	—	7,5–8,2	2–3	20–35
4*2	50–120	—	200–250	—	—	50–100	—	—	3–4,5	2–6	20–25
5	90–110	—	180–200	20–25	—	—	50–100	—	5–5,5	1–3	15–30
6*3	160–180	—	—	—	—	—	50–100	—	4–5,0	1–3	15–30

*1 Электролит содержит ацетат аммония 80–100 г/л, уротропин 20–25 г/л, ОС-20 4–5 мг/л.
*2 Электролит содержит ацетат натрия 30–40 г/л.
*3 Электролит содержит сульфат аммония 20–25 г/л.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Условия эксплуатации изделий	Толщина покрытия, мкм	Область применения
Легкие, средние	6—9	Пружины диаметром (толщиной) до 1 мм Крепёжные детали
Средние	15—18	Детали приборов
Жесткие, очень жесткие	24—30	Детали приборов, эксплуатирующиеся в условиях морской атмосферы
Очень жесткие	30—36	Детали, постоянно находящиеся во влажной атмосфере, насыщенной морскими испарениями

Электроды 5 и 6 разработаны Днепротрестовским химико-технологическим институтом и применяются для стационарных, барабанных и колокольных ванн. Электродит 6—для автоматических линий. Добавки ДХТИ-102 выпускаются Черкасским заводом химреактивов. Расход добавок 15—25 мл на 1 м² покрываемой поверхности.

Приготовление электролитов. Хлорид аммония растворяют в отделимой емкости в небольшом количестве воды, нагретой до 70—80 °С, при непрерывном перемешивании. Во избежание охлаждения раствора из-за экзотермической реакции при растворении хлорида аммония его непрерывно подогревают. К раствору хлорида аммония при тщательном перемешивании добавляют раствор соли цинка и буферных соединений. Горячий раствор фильтруют в рабочую ванну.

Столярный клей перед введением в электролит в течение двух суток замачивают в холодной воде. Затем раствор клея подогревают до <70 °С и заливают в рабочую ванну.

Перед эксплуатацией электролиты прорабатывают током при катодной плотности 0,3—0,5 А/дм² из расчета 3—5 А·ч/л для получения светлых мелкокристаллических осадков цинка.

3.2. КАДМИРОВАНИЕ

Кадмий — пластичный металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом, атомной массой 112,4, валентностью 2, плотностью 8,6 и температурой плавления 321 °С. Микротвердость кадмиевых покрытий колеблется от 0,6 до 1,5 ГПа. Удельное электросопротивление кадмия 0,076 Ом·мм, теплопроводность 92,95 Вт/(м·К), стандартный потенциал кадмия — 0,4 В [37].

По своим защитным свойствам кадмиевое покрытие близко к цинковому и относится к анодным. Но так как потенциалы кадмия и железа близки, то при эксплуатации изделий из стали, покрытых кадмием, в зависимости от состава окружающей среды, характер защитного действия кадмиевого покрытия меняется. Защитные свойства кадмиевых покрытий высокие в условиях воздействия атмосферы или жидкой среды, содержащей хлориды, при контакте с алюминием или магнием.

Ввиду большой пластичности кадмия по сравнению с цинком, предпочтительно кадмировать резьбовые детали.

Во влажной атмосфере, не содержащей промышленных газов, на кадмий не образуются объемистые продукты коррозии, аналогичные тем, которые образуются на цинке (белая ржавчина).

В промышленной атмосфере, содержащей сернистый ангидрид, при повышенной влажности коррозионная стойкость кадмиевых покрытий значительно уступает цинковому. Кадмиевое покрытие непригодно и для изделий, подвергающихся воздействию продуктов, содержащих серу (бензобаксов, бензонасосов и т. д.). Низка коррозионная стойкость кадмированных деталей, работающих в закрытых приборах, содержащих органические вещества, из которых выделяется углекислота, муравьиная или масляная кислота, особенно в районах с тропическим климатом.

В жестких условиях эксплуатации кадмий не должен соприкасаться с другими металлами, кроме цинка, кадмия и оксидированного алюминия, ввиду значительной коррозии в соприкосновении.

При выборе кадмиевого покрытия для того или иного изделия необходимо учитывать высокую стоимость кадмия, его дефицитность и токсичность.

В табл. 34 даны основные области применения кадмиевых покрытий в зависимости от условий эксплуатации и их толщины [41].

Кадмиевые покрытия осаждаются из кислых (сульфатных и фторборатных), щелочных (цианидных, сульфатноаммониевых, пирофосфат-

ных и др.), а также электролитов на основе органических и смешанных комплексобразователей.

3.2.1. Кислые электролиты

Из кислых электролитов кадмирования практическое применение получили сульфатные и фторборатные.

Основным компонентом сульфатных электролитов является сульфат кадмия. Кроме того, в состав сульфатного электролита входят соли, повышающие электропроводность электролитов, буферные соединения, специальные добавки.

ТАБЛИЦА 35

СОСТАВЫ, г/л, СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

Электролит	CdSO ₄ · 1/2 H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	J _к , А/дм ²	t, °C	pH
1*	60—65	25—30	30—35	0,5—1,0	18—25	3,5—5,5
2*	40—60	—	240—260	0,8—1,2	18—30	4—6
3**	50—75	—	—	1,0—2,5	18—30	0,5—1,5
4**	30—60	50—100	—	4,0—5,0	18—25	—
5**	40—60	—	120—180	1,0—3,0	15—30	4—5

* Электролит содержит 0,5—0,7 г/л столярного клея (или желатина).

** Электролит содержит 50—100 мл/л дисперсатора НФ, 15—20 г/л уротропина, 0,7—1,2 г/л ОС-20.

*** Электролит содержит 4—6 г/л ситалона ДС-10.

**** Электролит содержит 10 г/л закрепителя ДЩУ.

***** Электролит содержит 20—30 мл/л ДХТИ-203А, 5—15 мл/л ДХТИ-203Б.

В табл. 35 приведены составы сульфатных электролитов кадмирования и режимы их работы [22, 23, 27].

Электролит 1 применяется для покрытия мелких изделий насыпью в барабанах и колоколах. Электролиты 2—5 — для блестящего кадмирования. Электролит 2 — для кадмирования изделий простой конфигурации. С целью повышения качества покрытий, получаемых из этого

электролита, электролиз желательно вести с реверсированием тока при $t_k - t_a = 10$ °C. Электролит 3 — для кадмирования изделий сложной конфигурации и получения покрытий с меньшей степенью наводороживания. Электролит 4 обладает лучшей рассеивающей способностью среди всех других сульфатных электролитов кадмирования. Пригоден для покрытия сложнопрофилированных деталей и пружин. Электролит 5 разработан Днепропетровским химико-технологическим институтом, Дзюбки ДХТИ-203А и Б выпускаются Ереванским заводом химических реактивов.

Приготовление электролитов. Входящие в состав электролитов соли растворяют в теплой воде в отдельных емкостях, после чего декантации сливают в рабочую ванну. В последнюю очередь вводят добавки. Перед эксплуатацией электролит прорабатывают током при $J_k = 0,5 \div 0,8$ А/дм² в течение 8—10 ч.

3.2.2. Фторборатные электролиты

Фторборатные электролиты кадмирования обеспечивают получение мелкозернистых плотных осадков кадмия, характеризуются более высокими буферными свойствами, чем сульфатные электролиты. В табл. 36 приведены составы фторборатных электролитов кадмирования и режимы их работы [22, 27].

ТАБЛИЦА 36

СОСТАВЫ, г/л, ФТОРБОРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	Cd (BF ₄) ₂	НВF ₄	Клей столярный	J _к , А/дм ²	t, °C	pH
1	140—160	35—40	1—2	3—4	18—25	3—4
2*	200—220	—	—	3—6	20—30	3,5—4
3*	240—260	До pH=3÷4	1,0	2,5—6,0	18—25	3—4
4**	140—150	35—40	—	6—10	30	3—4

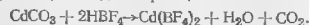
* Содержит 20—25 г/л борной кислоты, 30—40 г/л фторбората аммония, 1 г/л р-нафтилдиаминсульфат натрия.

** Содержит 20—40 г/л фторида аммония, 0,06 г/л карбоната свинца (основного).

*** Содержит 2 г/л ДЦУ, 2 г/л ОС-20.

Электролит 1 применяют для получения матовых осадков кадмия, преимущественно в барабанах и колоколах. Электролиты 2—4 — для блестящего кадмирования: электролит 2 — для покрытия изделий напылением в колоколах и барабанах, электролит 3 — для нанесения покрытий на детали из высокопрочных сталей и хромированных сталей, электролит 4 — для кадмирования проволоки в специальных установках.

Приготовление электролитов. В борфтористоводородной кислоте растворяют небольшими порциями карбонат кадмия. Образование фторбората кадмия идет по реакции:



К полученному фторборату кадмия прибавляют расчетное количество борфтористоводородной кислоты и другие компоненты электролита.

3.2.3. Цианидные электролиты

Основными компонентами цианидных электролитов является цианидная комплексная соль кадмия, свободный цианид и щелочь, а также добавки, повышающие качество покрытия.

В табл. 37 приведены составы электролитов цианидного кадмирования и режимы их работы [4, 22, 23, 29]

ТАБЛИЦА 37

СОСТАВЫ, г/л, ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	CdO	NaCN	NaOH	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	NiSO ₄ 7H ₂ O	Лимеда БК-2С	J _к , А/дм ²	t, °C
1	25—40	80—130	20—30	40—60	1,0—1,5	—	0,5—2,0	18—25
2	25—40	40—60	5—16	40—90	—	—	0,8—2,0	20—40
3*	20—30	125—150	—	—	—	—	1,0—3,0	15—30
4**	40—45	90—120	—	40—50	1,0—1,5	—	0,5—1,5	18—25
5	24—28	120—140	—	—	—	20	—	—
6	18—22	90—110	—	—	—	16	—	—

* Содержит блескообразователи БК 2 20 г/л.

** Содержит сульфированное касторовое масло 10—12 г/л.

Электролиты 1 и 2 матового, 3—6 — блестящего кадмирования. Электролит 2 используют при кадмировании пружин и деталей с цементированной поверхностью.

В электролите 4 сульфированное касторовое масло можно заменить концентратом сульфитноспиртовой барды (8—12 г/л); сульфитным щелочом (8—10 г/л); моющим средством «Прогресс» (2,5—3,0 мл/л); алиларининовым маслом (5—10 г/л).

Электролиты 5 и 6 разработаны Институтом химии и химической технологии АН ЛитССР. Электролит 5 предназначен для колокольных и барабанных ванн, электролит 6 — для стационарных ванн и автоматических установок. При приготовлении электролита используется добавка Лимеда БК-2С, для корректирования — лимеда БК-2. Ориентировочный расход добавки — 0,02 л/м². Корректирование проводят после прохождение через электролит 3—4 А·ч/л.

Для уменьшения наводороживания деталей из высокопрочной стали в электролиты кадмирования вводят метатитановый калия в количестве 0,4—0,7 г/л, а растворы приготавливают по эквивалентным количествам калиевых соединений.

В табл. 38 приведены основные нарушения при кадмировании в цианидных электролитах и способы их устранения.

Приготовление электролитов. В отдельных емкостях растворяют цианид натрия, щелочной натр и другие компоненты растворов. Окисл кадмия растворяют в небольшом количестве воды до кашеобразного состояния и вводят в раствор цианида натрия, перемешивая его до полного растворения оксида кадмия. Добавляют растворы сернокислого натрия и сернокислого никеля. Затем раствор тщательно перемешивают и после отстаивания декантируют в рабочую ванну, вводят добавки ПАВ и блескообразователи.

ТАБЛИЦА 38
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА КАДМИРОВАНИЯ В ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Темный пятнистый осадок при одновременном почернении поверхности анодов	Недостаточная концентрация цианида и щелочи в электролите Примеси свинца, олова, сурьмы, мышьяка в электролите	Довести до требуемого значения концентрации цианида и щелочи Проработать электролит током при $J_k=0,3 \text{ А/дм}^2$
Блестящие полосы на покрытии, хрупкость осадков	Загрязнение электролита органическими примесями Недостаточная концентрация цианида в электролите и избыток карбонатов	Отфильтровать электролит через активированный уголь Проработать электролит током. Добавить цианиды
Почернение анодов при оптимальном составе электролита	Высокая анодная плотность тока	Увеличить поверхность анодов в ванне
Пассивирование анодов, помутнение электролита	Недостаточная концентрация цианидов в электролите	Довести содержание цианидов до требуемого
Отслаивание покрытия, «пузыри»	Избыток цианида в электролите. Низкое содержание кадмия Низкая температура электролита	Добавить окись кадмия в электролит Довести температуру электролита до 20—22 °С
	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока
Повышенное газообразование на поверхности покрываемых деталей	Низкое содержание кадмия и повышенное содержание цианида в электролите	Добавить соль кадмия
Желтый цвет покрытия	Плохая промывка деталей после кадмирования Завышенная температура ванны промывки	Тщательно промывать покрываемые изделия Снизить температуру ванны промывки, которая не должна превышать 50 °С

3.2.4. Сульфатноаммониевые электролиты

Из сульфатноаммониевых электролитов кадмирования практическое применение получили электролиты, полученные растворением оксида или гидроксида кадмия в концентрированном растворе сульфата аммония. Образующаяся при этом комплексная соль $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ или $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_m]\text{SO}_4$ растворяется в воде значительно лучше, чем хлораммиакат кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_m]\text{Cl}_2$, и позволяет работать при более высоких плотностях тока. Рассеивающая способность этих электролитов, хотя и ниже цианидных, но значительно выше кислых электролитов кадмирования.

Составы и режимы работы сульфатноаммониевых электролитов кадмирования приведены в табл. 39. Приготовление электролитов аналогично соответствующим аммиачным электролитам цинкования [22, 27].

ТАБЛИЦА 39
СОСТАВЫ, г/л, СУЛЬФАТНОАММОНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	СЮ	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{CH}_3)_6\text{N}_4$	pH	$J_k, \text{ А/дм}^2$	$t, ^\circ\text{C}$
1	40	250	—	6,3—8,0	1,0—2,0	20—40
2	40—50	300	—	7,5—8,0	0,5—1,0	20
3	25—35	200—250	100	6,5—7,5	2,0—2,5	40
4	25—30	200	100	7,2—8,0	0,7—1,3	20—30

Примечание. Содержатся, г/л в электролите 1—декстрин 3, тиомочевина 3, в электролите 2—борная кислота 20, тиктокарбамид 2,5, клей столярный 1,0; в электролите 3—борная кислота 20, тиктокарбамид 2,5, клей столярный 1,0; в электролите 4—тетраборат натрия 20, фурфурол 8—10.

3.2.5. Электролиты на основе органических и смешанных комплексообразователей

Некоторое промышленное применение получили электролиты кадмирования на основе органических комплексообразователей (моноэтаноламина, этилендиамина, полиэтилендиамина, трилона Б и др.), а также смесей органических и неорганических комплексообразователей (например, пирофосфатно-трилоновый электролит). Кадмий образует с этими веществами прочные комплексные соединения, хорошо растворимые в воде. Электролиты характеризуются достаточно хорошей рассеивающей способностью, получением весьма мелкозернистых осадков. Коррозионная стойкость покрытий, особенно полученных из пирофосфатно-трилонового электролита, мало отличается от коррозионной стойкости покрытий, полученных из цианидных электролитов.

В табл. 40 приведены составы электролитов кадмирования этого типа [27].

Удаление покрытий Цинковое покрытие легко удаляется с поверхности черных металлов в кислых и щелочных растворах как химическим, так и электрохимическим методом [22, 27].

Наиболее часто цинк с поверхности черных металлов удаляется химически в разбавленных (50—100 г/л) растворах соляной или серной кислоты при комнатной температуре. Для предупреждения растворения основного металла в раствор кислоты можно вводить ингиби-

ТАБЛИЦА 40
СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И СМЕШАННЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	CdSO_4 г/л H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Трилон Б	pH	$J_{\text{к}}$ А/дм ²	t, °C
1	120—130	30—40	—	8,0—9,0	1,0—1,5	18—25
2	100	300—400	—	8,0	0,5—1,0	20—25
3	75—80	—	120 130	6,5—7,5	1,0—2,5	18—25
4	50	—	110	8,0—9,0	0,8—6,0*	40—50

Примечание. Содержатся в электролите 1—20 %-ный этилендиамин 350—430 мг/л, стейриный клей 1,0—1,5 г/л; в электролите 2—полиэтилениоламин 120—130 г/л; в электролите 3—едкое кали 35—40 г/л; в электролите 4—пирофосфат калия 240 г/л, сульфат никеля 0,1—0,3 г/л, декстрин 3—5 г/л.

* При использовании качающейся штанги.

тор—катапиз KI-1 (3—5 г/л). В ряде случаев для химического снятия цинка используется и 20 %-ный раствор едкого натра при 60—70 °C.

Электрохимически цинк со стали, меди и ее сплавов удаляют в растворе едкого натра (100—120 г/л) при 20—40 °C, анодной плотности тока 2—4 А/дм², используя стальные катоды.

Кадмиевое покрытие хорошо удаляется химически в растворе азотнокислого аммония (150—200 г/л) при комнатной температуре. К раствору нитрата аммония можно добавить соляную кислоту (10—12 г/л).

Электрохимический кадмий удаляют в растворах едкого натра (200 г/л) или азотнокислого аммония (100 г/л), используя стальные катоды при комнатной температуре, анодной плотности тока 2—4 А/дм² и напряжении 6 В [27, 30].

3.3. ПАССИВИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В среде с повышенной влажностью, особенно в промышленной атмосфере, цинковые и кадмиевые покрытия подвергаются значительному коррозионному разрушению, покрываясь оксидными или другими соединениями преимущественно белого цвета. Для защиты от коррозии и сохранения внешнего вида оцинкованные и кадмированные изделия пассивируют.

Пассивирование заключается в химической или электрохимической обработке оцинкованных и кадмированных изделий в хроматных растворах. В результате на поверхности покрытия образуется тончайшая пленка, содержащая нерастворимые соединения трех- и шестивалентного хрома общей формулы $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соотношение трех- и шестивалентного хрома в пленке колеблется от 1:5 до 3:1 в зависимости от продолжительности обработки. Кроме соединений хрома, в пленке на поверхности покрытия содержатся в небольшом количестве ионы цинка или кадмия и сульфатные соединения. Скорость образования пассивирующей пленки зависит от кислотности хромовокислых растворов и продолжительности обработки в них.

3.3.1. Пассивирование цинковых покрытий

Известно много растворов для пассивирования цинковых покрытий. В табл. 41 приведены наиболее распространенные составы для пассивирования цинковых покрытий [22, 23, 27]

ТАБЛИЦА 41
СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ПАССИВИРОВАНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Раст-вор	CrO_3	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	HNO_3	Na_2SO_4 г/л H_2O	t, °C	τ , с
1	75—100	—	5—10	80—120	—	18—25	8—15
2	—	150—200	12 16	—	—	18—25	3—10
3	—	25—35	—	4—7	10—15	18—25	30—60
4	—	200—220	8—10	100—110	4—6	18—25	10—30
5*	10	—	1,0	—	—	15—20	5—10

* В растворе содержится муравьиная кислота 24 г/л.

Раствор 1 применяют для пассивирования покрытий, полученных из кислых электролитов. Раствор 2— для пассивирования покрытий, полученных из щелочных электролитов. Раствор 3 применяют для одновременного пассивирования и осветления деталей как в стационарных ваннах, так и в барабанах. Раствор 4 применяют для получения светлой пассивной пленки. После пассивирования в этом растворе детали осветляют в растворе тринатрийфосфата при комнатной температуре в течение 1—2 мин. Применение раствора 5 обеспечивает наивысшую (по сравнению с другими растворами пассивирования) коррозионную стойкость пассивированных цинковых покрытий.

В промышленности применяют и готовые композиции «Ликонда» для пассивирования и хроматирования цинка и цинковых покрытий, разработанные Институтом химии и химической технологии АН ЛитССР. Получаемые при использовании этих композиций пассивные пленки на цинковых покрытиях отличаются повышенной стойкостью к коррозии и и истерию в водных растворах, что делает возможным пассивирование на подвесках, а также во вращающихся барабанах и колоколах.

Для пассивирования как цинковых, так и кадмиевых покрытий наиболее широко применяется композиция «Ликонда-1». В процессе пассивирования обрабатываемые детали покрываются яркой радужной пассивной пленкой.

Состав «Ликонды-1», % (объемн.): бихромат натрия 60,8, борная кислота 13,9, сульфат натрия 3,9, сульфат магния 13,6, нитрат натрия 7,8. Состав раствора для пассивирования на основе этой композиции «Ликонда-1» 70—80 г/л, серная кислота 1,5—3 г/л до pH=1,6—1,8. Процесс ведется при 15—35 °C в течение 15—60 с. Расход композиции «Ликонда-1» составляет 1 кг на 65 м² обрабатываемой поверхности. Раствор пассивирования корректируют сухой композицией по аналитически определенному содержанию шестивалентного хрома.

Для бесцельного пассивирования изделий как в стационарных ваннах, так и в автоматических установках применяют композицию «Ликонда 21» при 15—35 °C и длительности обработки 15—120 с.

Черные хроматные пленки на цинковом покрытии получают, используя растворы «Ликонда-31А» и «Ликонда-31Б», при $pH=2,0 \div 2,8$, $t=15-25^\circ C$, $\tau=2-5$ мин.

Для зеленого пассивирования цинковых, а также кадмевых покрытий применяют композицию «Ликонда-41».

Для хроматирования и одновременного полирования цинка и цинковых сплавов типа ЦАМ используют композицию «Ликонда-52». Процесс ведется как в стационарных ваннах и автоматических установках на подвесках, так и при насыле деталей в корзины. Хроматные пленки получаются от бесцветных до радужных.

Состав раствора: «Ликонда-52» 250 мл/л, хромовый ангидрид 115 г/л, плавиковая кислота 30 мл/л.

Обработку ведут при $50-70^\circ C$ в течение 5—45 с.

Цинковые покрытия пассивируют и электрохимическим способом в электролитах состава, г/л [27]: 1) бихромат натрия 500, сульфат хрома 10, сульфат аммония 22 при $50^\circ C$, $pH=2-3$, $I_k=40 A/dm^2$ в течение 5—10 с; 2) хромовый ангидрид 10, хлорид магния 20 при $20^\circ C$, $pH=3$, $I_k=5 A/dm^2$ в течение 60 с.

Нагревая электролит до $50^\circ C$ при $pH=1$ можно увеличить I_k до $25 A/dm^2$ при длительности обработки 2 с. Используются свинцовые аноды при соотношении анодной и катодной поверхности 2:1.

Сравнительные коррозионные испытания методом погружения в 3%-ный раствор хлорида натрия или в коррозионной камере, имитирующей условия тропического климата, показали, что катодная обработка в указанном растворе увеличивает время до появления на поверхности цинка основных солей и гидроксида почти в 4 раза по сравнению с обычным химическим пассивированием в хроматном растворе.

Пассивированные цинковые поверхности необходимо высушить, при $t < 55^\circ C$ во избежание повреждения пленки.

3.3.2. Пассивирование кадмевых покрытий

Пассивированию кадмевых покрытий обычно предшествует операция осветления.

Осветление кадмевых покрытий производят в 1—3%-ном растворе следующего состава (г/л): хромовый ангидрид 150, серная кислота 8—10. Обработку ведут при комнатной температуре в течение 2—5 с. Осветляют только детали, покрываемые на подвесках в стационарных ваннах.

Пассивирование кадмевых покрытий ведут при $18-25^\circ C$ в растворах, состав которых приведен в табл. 42 [22, 23, 27]

ТАБЛИЦА 42
СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ПАССИВИРОВАНИЯ КАДМЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Раствор	$Na_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	HNO_3	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	τ , с
1	100—150	8—10	—	—	5—30
2*	—	—	3—5	15	15—60
3**	—	2	—	—	10—20
4	25—35	—	4—7	9—15	30—60

* Присутствует хромовый ангидрид 15—25 г/л.

** Содержатся, г/л бихромат калия 50—100, хлорид натрия 1

Растворы 1—3 применяют для пассивирования деталей на подвесках, раствор 2 — для деталей, подвергающихся обезжелезничиванию, раствор 4 — для пассивирования деталей насыпью в барабанных и коловальных ваннах.

Для пассивирования кадмевых покрытий используют также и готовые композиции «Ликонда-1» и «Ликонда-2».

Горячую промывку и сушку кадмевых покрытий нельзя проводить при $t > 60^\circ C$.

Глава 4

МЕДНЕНИЕ

Медь — металл розового цвета с атомной массой 63,5 и валентностью 1, 2, плотностью $8,9 г/см^3$, температурой плавления $1083^\circ C$, удельным электросопротивлением $0,017 Ом \cdot мм$. Медь пластична, твердость медных покрытий $2,5-3,0 ГПа$. Медь интенсивно растворяется в азирисованных аммиачных и цианидных растворах, азотной кислоте, меднение — в хромовой, слабо — в серной и почти не взаимодействует с соляной кислотой. На воздухе медь легко реагирует с влагой, углекислыми и сернистыми соединениями, окисляется и темнеет. Стандартный потенциал меди по отношению к ее одновалентным ионам $+0,52 В$, двухвалентным ионам $+0,34 В$ [31, 37, 44].

В жестких условиях эксплуатации медь и ее сплавы не должны контактировать с хромом, оловом, сталью, цинком, кадмием, алюминием и магнием [44]. Пластичность меди, ее хорошая полируемость, способность к пайке, высокая электропроводность привели к широкому использованию медных покрытий в промышленности.

Медные покрытия применяются: в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности; для улучшения пайки; для создания электропроводных слоев; для местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах; для покрытия деталей, подвергающихся глубокой вытяжке; в гальванопластике для наращивания толстых слоев при снятии металлических копий с художественных изделий; при создании поверхности для дальнейшего ее окрашивания в разные цвета; для создания слоев на деталях, работающих в вакууме. Толщина медных покрытий в зависимости от их назначения $0,3-0,5 мкм$ при нанесении в качестве подслоя при серебрении, золочении стальных деталей; $9-36 мкм$ при нанесении в качестве подслоя многослойных защитно-декоративных покрытий; $6-30 мкм$ при нанесении в качестве подслоя при пайке; $9-30 мкм$ для снижения переходного сопротивления; $< 50 мкм$ для защиты деталей от цементации; $< 9 мкм$ при покрытии деталей перед последующей глубокой вытяжкой; $> 1 мкм$ в гальванопластике [46].

Для меднения применяют как кислые, так и щелочные электролиты.

4.1. МЕДНЕНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых электролитах медь находится в виде двухвалентных ионов. Используемые в промышленности кислые электролиты — сульфатные и фторборатные — устойчивы и нетоксичны, характеризуются высоким ($95-100\%$) выходом по току и значительной скоростью осаждения. Однако рассеивающая способность кислых электролитов меднения низ

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ В КИСЛЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способы устранения
Крупнокристаллические осадки; кристаллизация сульфата меди на анодах и дне ванны	Очень высокая концентрация меди в электролите	Уменьшить концентрацию меди, разбавив электролит
Рыхлый и губчатый осадок меди	Избыток кислоты при низкой концентрации меди Высокая катодная плотность тока	Откорректировать электролит с учетом результатов анализа Снизить катодную плотность тока или ввести перемешивание
Плохое сцепление покрытия с основой	Мало межэлектродное расстояние Плохая подготовка поверхности перед покрытием	Увеличить расстояние между анодами и деталями Проверить качество обезжиривания и активирования и обеспечить хорошую подготовку поверхности
	Загрязнение маслянистыми промывочными водами ванны подготовки и покрытия	Проверить ванны на присутствие в них масляных загрязнений
	Выделение контактной меди из-за малой толщины подслоя никеля или завышения деталей без тока	Увеличить подслоя никеля, завысив деталь в ванну под током
Шероховатость осадков	Загрязнение электролита механическими примесями Шлам на анодах	Отфильтровать электролит Провести чистку анодов
Крупнокристаллический рыхлый слой меди на углубленных участках поверхности деталей	Низкая концентрация кислот в электролите Низкая катодная плотность тока Загрязнение электролита органическими примесями	Ввести кислоту, исходя из результатов анализа Повысить плотность тока Обработать электролит перекисью водорода и отфильтровать через активированный уголь

ка, поэтому в этих электролитах меднение только детали несложной конфигурации. Электролиты обладают хорошей выравнивающей способностью, особенно в присутствии органических добавок — производных пиридина, гидразина, некоторых красителей. Из кислых электролитов не удастся получить прочно сцепленных медных осадков непосредственно на стальных изделиях вследствие контактного выделения плохо сцепленного со сталью слоя меди. Но при введении в кислые электролиты специальных органических добавок (столярного клея, сахаромедов и др.), тормозящих процесс контактного обмена, можно получать осадки из кислых электролитов, прочно сцепленные со сталью. Перед меднением стальных изделий в кислых электролитах наносят подслоя никеля толщиной 0,3–0,5 мкм.

Составы кислых электролитов меднения и режимы электролиза приведены в табл. 43 [31, 33, 44, 46].

ТАБЛИЦА 43

СОСТАВЫ, г/л, КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Электролиты сульфатные	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	NaCl	$t, ^\circ\text{C}$	$J_K, \text{А/дм}^2$
1	200–250	50–70	—	18–25	1–2
2*1	200–250	50–75	—	18–25	1–2
3*2	200–250	40–60	0,03–0,06	18–25	2–3
4*3	180–250	30–50	—	18–25	2–3
5*4	200–250	40–50	—	20–30	3–5

Электролиты фторборные	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	HBF_4	H_3BO_3	$t, ^\circ\text{C}$	$J_K, \text{А/дм}^2$
6	35–40	15–18	15–20	18–25	≤ 10
7	220–250	2–3	15–16	60	≤ 30

*1 Содержится этиловый спирт 7–10 мл/л

*2 Содержится блескообразователь Б-7211 или ЛТИ 4–5 мг/л

*3 Содержится, г/л: соляная кислота 0,01–0,02, тиомочевина 0,1–0,3, диэтил-амин 0,04

*4 Содержится, г/л: ДЦУ (или ДЦМ) 2, у-2 0,5–1,0.

Электролит 1 стандартный; при перемешивании сжатым воздухом или механическим способом катодную плотность тока можно повысить до 8–8 А/дм². Электролит 2 характеризуется более мелкозернистой структурой осадков. За рубежом при осаждении толстых осадков для получения мелкозернистой структуры в стандартный медный электролит вводят столярный клей. Электролит 3 применяют для осаждения блестящих медных покрытий с выравнивающим действием, необходима высокая чистота компонентов. Электролит 4 используют для осаждения блестящих покрытий на детали несложной конфигурации. Электролит 5 — для осаждения блестящих покрытий на основе недорогих добавок, чувствительных к солям железа. Электролит 6 перемешивают сжатым воздухом для механической мешалкой. В нем можно наращивать до

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способы устранения
Появление на поверхности покрытия блестящих и темных полюсов	Загрязнение электролита органическими примесями Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов	Обработать электролит перекисью водорода и отфильтровать через активированный уголь Проработать электролит током

статочны толстые слои меди. Электролит 7 рекомендуется для осаждения толстых слоев меди. Характеризуется мелкокристаллической структурой осадков.

В качестве блескообразующих композиций при кислотном меднении применяют такие сочетания: тиомочевина и ее производных с пиктовой, дисульфатафалиновой кислотой, глицерином, паратриэтиленом, стиральным клеем, производными пиридина; закрепителей ДЦУ, ДЦМ и У-2.

Приготовление кислых электролитов меднения. Сульфатные электролиты меднения готовят растворением основных компонентов в воде и последующим введением в электролит добавок.

Фторборатные электролиты готовят введением карбоната меди и борфтористоводородную кислоту, полученную смешением концентрированной шавиковой кислоты с борной, таким образом, чтобы остались рекомендуемые количества свободной борфтористоводородной и борной кислот.

Из кислых электролитов также применяют кремнефтористый электролит меднения, содержащий, г/л: кремнефтористую медь 250—300, кремнефтористоводородную кислоту 10—15 при 20—60°C, $J_k = 10-20$ А/дм². Электролит готовят, растворяя карбонат меди небольшими порциями в кремнефтористоводородной кислоте, затем раствор фильтруют, после чего он готов к работе.

Для непосредственного меднения стали используется хлоридный электролит, содержащий, г/л: хлорид меди 20—30, соляную кислоту 400—550, уксусную кислоту 5—10 при 18—25°C, $J_k = 1,0-1,5$ А/дм² [33].

Неполадки при меднении в кислых электролитах и способы их устранения приведены в табл. 44.

4.2. МЕДНЕНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Наиболее распространенными щелочными электролитами для осаждения меди являются цианидные. Основным достоинством цианидных электролитов меднения является их высокая рассеивающая способность, мелкозернистость осадков и возможность непосредственного осаждения меди на стальные изделия. Главными недостатками цианидных электролитов меднения являются их токсичность, недостаточная устойчивость в работе, низкий выход по току и скорость осаждения.

Составы и режимы электролиза для осаждения меди из цианидных электролитов приведены в табл. 45 [31, 33, 37].

Электролит 1 — один из наиболее распространенных в промышленности. Электролит 2 применяют для предварительного меднения сталь-

СОСТАВЫ, г/л, ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Электролит	CuCN	NaCN _{общ}	Na ₂ CO ₃	NaOH	t °C	J_k , А/дм ²
1	40—50	45—55	10—15	3—5	40—45	<1,5
2	25—30	55—70	—	4—5	18—25	0,3—0,6
3+1	25—30	35—40	20—30	До pH=12,5	55—70	1,5—6,0
4+2	100—120	135	—	25—30	70—80	1,0—4,0
5+3	80—90	—	—	—	60—70	2,0—4,0

*1 Содержится селитровая соль 45—50 г/л.

*2 Содержится роданид калия 15—20 г/л.

*3 Содержится, г/л: свободный цианид калия 5—7, роданид калия 40—45, фурфуриловый спирт 0,3—0,6.

ных изделий. Электролиты 3 и 4 — высокопроизводительные цианидные электролиты меднения, селитровая соль способствует денасивации анодов. Электролит 5 применяется для осаждения блестящих осадков меди при непрерывной фильтрации и реверсировании тока ($t_k = 15-3$ с).

Во всех цианидных электролитах рекомендуется поддерживать соотношение анодной поверхности к катодной 2:1. Калиевые соли компонентов менее чувствительны, чем натриевые, к органическим примесям, что позволяет осажать медь при более гибких режимах.

В качестве блескообразователей в цианидных растворах меднения используют также соли таллия, свинца, тиосульфат натрия, соединения ртути, селена, четвертичные соединения аммония. Применение реперсирования тока в цианидных электролитах меднения приводит к увеличению блеска и понижению пористости покрытий.

ТАБЛИЦА 46

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ В ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Бурное выделение водорода на деталях. Металл не выделяется или выделяется очень незначительно. Поверхность анодов блестящая	Избыток свободного цианида Малая концентрация меди в электролите	Откорректировать электролит, связав свободный цианид Довести концентрацию солей меди в электролите до нормы
На отдельных участках деталей пitting в виде грушевидных точек или белесых полюсов	Загрязнение электролита органическими примесями	Отфильтровать электролит через активированный уголь

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Мала скорость осаждения, цвет осадков хороший	Мала концентрация меди в электролите	Довести содержание меди до нормы
Покрытие темного красного цвета	Высокая катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Покрытие темное, рыхлое, крупнозернистое со вздутиями	Малое pH электролита	Определить pH и добавить в электролит равный натр или карбонат натрия
На анодах осадок солей белого, серого или серо-зеленого цвета	Мала поверхность анодов Недостаток в электролите проводящей соли	Увеличить поверхность анодов Добавить едкого натра или карбоната натрия
Большая пористость и шероховатость покрытия	Высокое содержание карбонатов в электролите Низкое значение pH электролита Загрязнение электролита взвешенными примесями и анодным шлаком	Развести электролит и добавить цианид меди Проверить значение pH и добавить едкого натра Отфильтровать электролит через активированный уголь
Плохое сцепление покрытия с основным металлом	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием Избыток свободного цианида	Проверить качество обезжиривания и активирования, обеспечить хорошую подготовку поверхности Добавить цианид меди

Приготовление цианидных электролитов меднения. При наличии цианида меди составление цианидных электролитов несложно и заключается в постепенном введении ее расчетного количества в концентрированный раствор цианида калия или натрия при подогреве его до 60—70 °C и перемешивания. После образования раствора комплексной соли меди его анализируют на содержание свободного цианида, корректируют, вводят добавки и доливают водой до рабочего уровня ванны. Часто электролит готовят из свежеосажденного основного карбоната меди, получаемого постепенным добавлением карбоната натрия к раствору сульфата меди до тех пор, пока не перестанет выделяться осадок. Осадок несколько раз промывают водой и растворяют в растворе цианида.

Основные нарушения процесса меднения в цианидных электролитах и способы их устранения приведены в табл. 46.

4.3. НЕЦИАНИДНЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Из нецианидных электролитов меднения наиболее широко применяются пирофосфатные, аммиачные и этилендиаминовые. Реже — гексамино-(II)ферратные и глицератные.

Пирофосфатные электролиты меднения, все шире применяемые в промышленности, не уступают цианидным по рассеивающей способности. Микротвердость и внутренние напряжения осадков в пирофосфатных и цианидных электролитах существенно не различаются. Пирофосфатные электролиты однако неустойчивы и недостаточно адгезия со сталью полученных из них покрытий.

Пирофосфатные электролиты наиболее часто применяют для нанесения меди на алюминиевые сплавы и при изготовлении металлизированных диэлектриков.

Составы пирофосфатных электролитов и режимы осаждения меди приведены в табл. 47 [31, 33, 37]

ТАБЛИЦА 47

СОСТАВЫ, г/л, ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Электролит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pH	t, °C	J _K , А дм ²
1*1	30—50	120—180	—	7,5—8,9	20—30	0,3—0,4
2*2	80 90	—	350 370	8,5	50—55	0,5
3	1,0—2,5	—	80—120	—	18—25	1—3
4*3	45—55	200 240	—	7—8	55—65	0,3—0,8

* Содержится Na_2HPO_4 70 100 г/л *2 Содержится NH_4NO_3 20—25 г/л. *3 Содержится NaNO_3 10—15 г/л.

Электролит 1, наиболее часто применяемый в промышленности, требует при работе соотношения катодной и анодной площадей 1:3. При нанесении покрытий на сталь следует загружать детали в электролит под током, кроме того, в начале электролиза необходима повышенная плотность тока — 1,0—1,5 А/дм² в течение 20—50 с.

Электролит 2 применяют для нанесения медных покрытий на стали и цинковые сплавы. В качестве блескообразователей вводят селенистый натрий (0,002 г/л) и триоксиглутаровую кислоту (15—25 г/л).

Электролит 3 — для предварительного меднения стали. Время осаждения подслоя меди 0,5—2,0 мин.

Электролит 4 — для непосредственного меднения алюминиевых сплавов.

Приготовление пирофосфатных электролитов меднения. При составлении электролита каждый из его компонентов растворяют отдельно в горячей воде и затем сливают вместе в рабочую ванну, после чего доводят ее объем до рабочего уровня. Цвет готового электролита темный. После приготовления электролита в него вводят блескообразующие добавки.

Основные нарушения процесса меднения в пирофосфатных электролитах и методы их устранения приведены в табл. 48.

Этилендиаминные электролиты меднения также нашли промышленное применение. Одним из основных преимуществ этилендиаминных электролитов меднения является удовлетворительное сцепление

ТАБЛИЦА 48
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ В ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Плохое сцепление покрытия с основным металлом	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием Низкая плотность тока	Проверить качество обезжиривания и активирования, хорошо подготовить поверхность Повысить плотность тока
Шероховатость покрытия	Загрязнение электролита взвешенными примесями	Отфильтровать электролит через активированный уголь
Покрытия темные, пятнистые, хрупкие	Загрязнение электролита железом концентрацией $>0,1$ г/л	Осадить железо введением щелочи
Покрытие порошкообразное с коричневыми пятнами	Низкое (<8) значение pH электролита	Откорректировать pH добавлением 10 %-ного раствора КОН
Подгар осадка	Высокая катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Малая степень блеска в электролитах с блескообразователями	Несоответствие между плотностью тока и температурой Недостаток в электролите блескообразователя	Откорректировать соотношение плотности тока и температуры Добавить в электролит блескообразователь
Аноды покрыты синеватым осадком	Высокое значение pH электролита	Проверить значение pH электролита и откорректировать его серной кислотой

осажденных из них покрытий со стальной основой. Составы этилендиаминовых электролитов и режимы осаждения меди представлены в табл. 49 [33, 37].

СОСТАВЫ, г/л, ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ

Электролит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Этилендиамин	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1	100—125	15—25	55—60	45—60	45—60
2	180—250	—	90—125	—	60
3	90—125	20—25	45—80	45—60	45—60

Электролиты 1 и 2 рекомендуют использовать для меднения стальных изделий в стационарных ваннах на подвесках.

Электролит 3 разработан для нанесения медных покрытий на стальные изделия насыпно в колокольных ваннах.

Приготовление этилендиаминовых электролитов меднения. Рекомендуется готовить электролит на дистиллированной воде или конденсате. В случае применения жесткой воды этилендиамин расходуются на осаждение солей кальция, магния и др., в результате чего ухудшается качество покрытий. Сначала готовят раствор этилендиаминового комплекса меди, для чего в раствор сульфата меди при $40-45^\circ\text{C}$ вводят при перемешивании 20—25 %-ный раствор этилендиамина. Этилендиаминовый комплекс образуется в течение 10—15 мин. Отдельно готовят водные растворы сульфатов натрия и аммония. Сначала вводят раствор сульфата натрия, а затем сульфата аммония, охлажденных до $30-35^\circ\text{C}$. После приготовления раствор доводят до рабочего объема, определяют pH и корректируют его до требуемого значения. Этилендиаминовый комплекс цинка для депассивации медных анодов готовят, вводя в раствор сульфата цинка при перемешивании водные растворы сульфата аммония, потом натрия и затем этилендиамина 20 %-ного. Охлажденный до комнатной температуры этилендиаминовый цинковый комплекс вливают в охлажденный до комнатной температуры этилендиаминовый электролит меднения. Необходимое количество этилендиаминового комплекса цинка определяется из расчета 100—150 мл на литр основного раствора. Электролит необходимо проработать током при $J_k = 0,5$ А/дм².

Особенностью этилендиаминовых электролитов меднения является то, что детали загружаются в ванну под током плотностью, в 3—5 раз превышающей рабочую. Длительность «толчка тока» составляет 30—60 с.

Основные нарушения процесса меднения в этилендиаминовых электролитах указаны в табл. 50.

Несколько распространение в промышленности нашли гексаамино-(II)ферратные, аммакатные и глицератные электролиты меднения (табл. 51) [31, 33, 46].

Их применяют как правило, для замены цинковых электролитов при непосредственном меднении стальных деталей. Для улучшения сцепления медных покрытий со сталью при осаждении в гексаамино-(II)ферратном электролите изделия рекомендуется обрабатывать в концентрированной азотной кислоте. Для увеличения сцепления медных покрытий, нанесенных из аммакатного электролита, со сталью рекомендуется их обезжиривание венской известью с последующими электрохимической обработкой в 5 %-ном растворе едкого натра при $J_k = 5$ А/дм², $t = 60-80^\circ\text{C}$ в течение 1—2 мин и меднением в растворе, содержащем нитрат меди 5—8 г/л, нитрат аммония 12—25 г/л и 25 %-ный аммиак 70—140 мл/л при $20-30^\circ\text{C}$ и $J_k = 2-3$ А/дм².

Приготовление гексаамино (II) ферратного электролита. Вначале готовят раствор сульфата меди обрабатывают раствором сульфата натрия до обесцвечивания. Выпадающему красно-кирпичного цвета осадку дают отстояться, промывают его и приливают 50 %-ный раствор гексаамино-(II) феррата калия, подщелачивая полученную массу 10 %-ным раствором едкого кали до pH=11±12, после чего кипятят в течение 3,5—4,0 ч.

ТАБЛИЦА 49

ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

pH	$t^\circ\text{C}$	$J_k, \text{А/дм}^2$
7,8—8,3	15—25	0,5—2
9,5—10,5	20—40	<3
7,5—8,0	17—25	0,5—1,0

ТАБЛИЦА 50

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ В ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты осадков	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Отслаивание покрытия от основного металла	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием Нарушение технологии приготовления электролита Снижение содержания в электролите сульфатов натрия, аммония до < 40 г/л каждого	Проверить качество обезжиривания и антипроявления и хорошо подготовить поверхность Приготовить электролит по рекомендуемой технологии Откорректировать электролит по сульфатам натрия и аммония
Наброс на поверхности медного покрытия	Загрязненность электролита солями железа	Отфильтровать электролит через плотный фильтр

После кипячения раствор гидроксида железа, проверенный на отсутствие меди, удаляют фильтрованием, в раствор приготовленного электролита вводят септосовую соль и доводят его водой до рабочего уровня.

ТАБЛИЦА 51

СОСТАВЫ, г/л, НЕЦИАНИДНЫХ ШЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Электролиты	Cu	CuCl ₂	CuSO ₄ · 5H ₂ O	K ₂ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O	кон	t, °C	J _к , А/дм ²
Гексациано-(II) феррат-ные	20—25* ¹	—	—	180—220	8—10	50—60	1,5—2,0
	—	27—29* ²	—	180—200	—	40—45	0,7—1,0
Аммикат-ные** ³	—	—	80—90	—	—	20—25	0,5—1,0
Глицерат-ный** ⁴	—	—	13—17	10—15	150—200	18—25	0,5—2,0

*¹ Содержание меди даво в пересчете на металл. Электролит содержит KNaC₆H₄O₆ 90—110 г/л.

*² Электролит содержит K₂CO₃ 20—30 г/л.

*³ Электролит содержит NH₄NO₃ 40—60 г/л, NH₄OH 150—180 мл/л.

*⁴ Электролит содержит глицерин 40—50 мл/л, тринатрийфосфат 80—100 г/л.

Приготовление аммикатного электролита. В водный раствор гидроксида аммония вводят расчетные количества растворенных в небольших количествах воды нитрата аммония, сульфатов аммония и меди.

Приготовление глицератного электролита меднения. В водный раствор едкого кали вводят водные растворы тринатрийфосфата и глицерина, затем — водный раствор сульфата меди, перемешивая до растворения осадка, и раствор гексациано-(II) феррата калия, тщательно перемешивая.

Снятие некачественных медных покрытий. Медные покрытия большой толщины удаляют с поверхности механическим шлифованием. Покрытия незначительной толщины удаляют со стальных изделий при 18—25 °C, используя следующие электролиты, содержащие, г/л: хромовый ангидрид 450—500 и серную кислоту 40—50; хромовый ангидрид 250 ($J_a=5$ А/дм²); нитрат натрия 180—200 ($J_a=2$ А/дм²); цианид натрия 90—150 и едкий натр 15—20 ($J_a=8÷10$ А/дм²), хромовый ангидрид 200—400 и сульфат аммония 100—150.

Медные покрытия с цинковых сплавов удаляют также при 18—25 °C в растворе сульфида натрия 125 г/л при $J_a=2÷5$ А/дм² или в электролите состава, г/л: хромовый ангидрид 200—250, серная кислота 2,0—2,6 при $J_a=7÷14$ А/дм².

Медные покрытия со сталей с высоким содержанием хрома и алюминия удаляют в концентрированной азотной кислоте (плотностью 1,4).

Медный подслои с малолегированных сталей можно также удалить на аноде в 12,5%-ном растворе аммиака с добавкой нитратов натрия, калия или аммония в количестве 5—10 г/л. Катодами в этом случае служит коррозионностойкая сталь.

Глава 5

ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

5.1. ЛУЖЕНИЕ

Олово — металл серого цвета с атомной массой 118,7, валентности 2 и 4, плотностью 7,3 г/см³; удельное электросопротивление олова 0,115 Ом·мм, температура плавления 232 °C. Для олова характерны высокие пластичность и вязкость, твердость оловянных покрытий колеблется от 120 до 200 МПа. Олово устойчиво в воде, не корродирует во влажном воздухе, даже содержащем сернистые соединения. В минеральных кислотах скорость коррозии олова в значительной степени зависит от наличия в растворах кислорода, который резко увеличивает ее. Примеси с низким потенциалом водорода также усиливают коррозию олова. Стандартный электролитный потенциал олова — 0,14 В по отношению к его двухвалентным ионам и +0,01 В в четырехвалентном. Относительно железа олово электроположительно, поэтому оно не защищает железо от атмосферной коррозии. Электрохимическую защиту от коррозии оловянные покрытия обеспечивают изделиям из меди. Оловянные покрытия — эффективный барьер для серы и азота [22, 31, 37, 44].

Олово и оловянные покрытия не должны соприкасаться с углеродистой сталью и магнием ввиду значительной коррозии при этих соприкосновениях. Особенно олово является его сравнительно высокая стойкость в большинстве органических кислот и органических соединений, а также безвредность соединений олова для человеческого организма.

Коэффициент сухого трения олово по стали 0,08—0,14. Олово и его сплавы хорошо паяются [31, 44].

С учетом особенностей олова его покрытия применяются в промышленности в следующих случаях.

— В производстве белой (консервной) жести для упаковки пищевых продуктов. На эти цели расходуются 30—40 % всего производимого олова. В последнее время из белой жести изготавливают также упаковки парфюмерных, химических, лакокрасочных и других продуктов. Ее используют в радиоэлектронике, приборостроении, автомобилестроении и других отраслях.

— При обеспечении технологических операций: вальцовки, штамповки, вытяжки (нанесение высокопластичного оловянного покрытия значительно повышает эффективность таких операций).

— Для создания слоя или композиций, улучшающих паяемость деталей приборов и радиоаппаратуры. В последнее время для этой цели все шире применяются сплавы олова со свинцом, цинком, никелем, кадмием и висмутом.

— Для придания поверхности трущихся деталей антифрикционных свойств.

— С целью защиты кабеля от действия серы, находящейся в изоляционном слое резины.

— Для местной защиты стальных изделий от азотирования.

— При декоративной отделке изделий текстурированным оловянным покрытием «кристаллит».

— С целью защиты от коррозии посуды и изделий для хранения и обработки пищевых продуктов.

— Для герметизации резьбовых соединений.

Рекомендуемые толщины оловянных покрытий (определяются назначением изделий): для белой жести 1,5—2,5 мкм; для паяемых деталей 8—9 мкм (при подслое никеля 9—18 мкм); для колец подшипников 3—5 мкм, сепараторов — 7—20 мкм; для защиты кабеля от действия серы, находящейся в изоляционном слое резины, 6—9 мкм; для местной защиты стальных изделий от азотирования 6—9 мкм; в декоративной отделке «кристаллит» 3—5 мкм; при защите посуды от коррозии 18—24 мкм, при герметизации резьбовых соединений 10—20 мкм.

Применение олова и оловянных покрытий органичивается сравнительно узким интервалом рабочих температур: от +232 °С (температуры плавления) до -18 °С (температуры перехода в другую модификацию — «оловянную чуму»), а также его дефицитностью в связи со значительным потреблением и ограниченными разведанными запасами.

Заменой оловянным покрытиям служат: в консервной промышленности — алюминиевые, хромовые покрытия в сочетании с пищевыми лаками; при вытяжке, штамповке — специальные смазки (например, уксусная и т. п.); при напайке — сплавы олова; как антифрикционные покрытия для пар трения — неметаллические материалы (например, графит, дисульфид молибдена, нитрид бора), металлы (например, серебро, сплав) и не содержащие олова сплавы, композиционные материалы на основе меди, никеля, серебра с включением неметаллических антифрикционных компонентов (сульфидов, оксидов и др.); пластмассы; текстурированные декоративные покрытия на основе, например, алюминия, цинка [22, 44].

Для лужения (покрытия оловом) изделий используют кислые и щелочные электролиты.

5.1.1. Лужение в кислых электролитах

В кислых электролитах олово находится преимущественно в виде двухвалентных ионов. Склонность его к окислению незначительна, но при

отсутствии достаточного количества свободной кислоты растворы солей олова подвергаются как окислению, так и гидролизу. Как правило, используемые в промышленности кислые электролиты лужения устойчивы в эксплуатации. У электролитов высок выход по току, в них допустимы большие плотности тока, что приводит к высокой скорости осаждения. Однако кислые электролиты лужения нельзя использовать без органических добавок, так как даже при самых низких плотностях тока происходит преимущественный рост отдельных кристаллов с образованием дендритов.

В качестве органических добавок, препятствующих образованию дендритов и способствующих получению плотной мелкокристаллической структуры, применяют столярный клей, фенол, желатину, β-нафтол, крезол и другие вещества. Рассеивающая способность кислых электролитов вполне удовлетворительна, она превышает рассеивающую способность кислых электролитов цинкования, меднения, кадмирания и др.

Наиболее распространенными кислыми электролитами лужения являются сульфатные, фосфорные и галогенидные. Составы и режимы электролиза для сульфатных электролитов лужения представлены в табл. 52 [22, 33, 44].

ТАБЛИЦА 52

СОСТАВЫ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА БЕЗ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ (б.п.) И С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ (п)

Электролит	H ₂ SO ₄ , г/л	H ₂ SO ₄ , г/л	1-г.бутиролазол 40% водн., мл/л	Фенол, г/л	Клей столярный	t, °C	U, В	A, дм ²	η, А/дм ²
1	40—50	50—80	—	2—10 ^{а1}	2—3	18—25	1,5—2	3—4	—
2	40—50	100	—	20—30	2—3	20—35	1,5—2	3—4	—
3 ^{а2}	25—60	80—100	3—80	—	1—2	18—25	—	1—5	—
4 ^{а3}	80—100	140—160	—	—	—	18—25	—	2—6	—
5 ^{а4}	25—50	50—100	—	—	—	18—25	1—2	4—5	—
6 ^{а5}	25—50	80—100	3—8	—	—	18—25	1—2	—	—

^{а1} Или сульфокрезол 3—8 г/л

^{а2} Содержит ортокрезол 10—15 г/л

^{а3} Содержит, мл/л: древесностружечное масло 8—10, моющее средство «Прогресс» 5—8.

^{а4} Содержит ОС-20 марки В 2—5 г/л

^{а5} Содержит сравнительно чистый ВА 20 2—5 г/л, пропаргеновый спирт 3—8 мл/л, фуфурол 5 % водн 1—3 мл/л

Приготовление сульфатных электролитов лужения. При наличии сульфата олова электролит готовят непосредственно растворением соли в отдельной емкости с водой, подкисленной серной кислотой. Раствор сульфата олова через фильтр сливают в рабочую ванну, добавляя остальную часть серной кислоты, доливают ванну водой до уровня и вводят органические добавки. Столярный клей предварительно замачивают водой до набухания, а затем растворяют в горячей воде.

Сульфокрезол получают, вводя во взаимодействие крезол с серной

кислотой в соотношении 1:2 (плотностью 1,84) при 110°C в течение 2 ч.

В качестве древесносмоляного масла используют флотационное или креозотовое масло, эмульсию которого с моющим веществом «Прогресс» вводят в рабочий раствор. Основные нарушения в работе сульфатных электролитов лужения приведены в табл. 53

ТАБЛИЦА 53

НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЛУЖЕНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие темное	Наличие примесей меди или мышьяка в электролите	1. Проработать электролит током при $J_{\text{к}}=0,2 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$ 2. Ввести в ванну оловянный порошок
Покрытие губчатое, по краям образование дендритов	Недостаток в электролите поверхностно-активных добавок	Ввести поверхностно-активную добавку
Шероховатость осадков	Загрязнение электролита механическими примесями	Отфильтровать электролит
Покрытие рыхлое с «загаром» на углах детали	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока
Почернение анодов, газовыделение на поверхности анодов	Пониженное содержание олова Попадание в электролит ионов NO_3^-	Добавить в электролит олово Проработать электролит при высокой катодной плотности тока
Помутнение электролита и образование осадка на дне ванны	Пассивирование анодов вследствие примесей свинца	Сменить аноды
Неоднородный оттенок покрытия на деталях с одной подвески	Недостаток кислоты в электролите Расхождение электролита	Добавить кислоту Перемешать электролит

Составы и режимы электролиза для фторборатных электролитов лужения представлены в табл. 54 [22].

Приготовление фторборатных электролитов лужения. Борфтористоводородную кислоту готовят растворением борной кислоты в концентрированной плавиковой. Приготовление электролитов лужения заключается в растворении гидроксида олова в борфтористоводородной кислоте с последующим введением органических добавок.

ТАБЛИЦА 54
СОСТАВЫ, г/л, ФТОРБОРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Электролит	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	HBF_4	H_2BO_3	$t, ^\circ\text{C}$	$J_{\text{к}}, \text{А/дм}^2$
1	180—200	45—60	25—30	18—25	4—5
2	200—220	45—50	20—25	18—40	4—5
3	180—200	50—60	15—25	18—25	3—10

Примечание. Электролиты содержат, г/л: 1 — столярный клей 3—5, 2 — желатину 6, β-нафтол 0,8—1,0, 3 — ингибитор класса пиридиновых оснований 1—3

Нижне представленные составы других кислых электролитов лужения [22, 31, 33, 37, 44].

Галогенидный содержит, г/л: хлорид олова 40—50; соляную кислоту 0,5—1,0; фторид натрия 50—60; хлорид натрия 5—7; желатину 1,0; используется при 20—25°C, $J_{\text{к}}=0,5 \pm 1,0 \text{ А/дм}^2$.

Фенолсульфоновый содержит, г/л: сульфат олова 50—55; фенолсульфонокислоту 60—70; дифенилпропан 2,0; используется при 40—50°C, $J_{\text{к}}=1 \pm 2 \text{ А/дм}^2$.

Цитратный содержит, г/л: хлорид олова 80—100; лимонную кислоту 100; хлорид аммония 20—50; гидразин солянокислый 10; декстрин 5—10; используется при 60°C, $J_{\text{к}}=1 \pm 3 \text{ А/дм}^2$.

5.1.2. Лужение в щелочных электролитах

В щелочных электролитах олово обычно находится в виде четырехвалентных ионов. Щелочные электролиты отличаются очень хорошей рассеивающей способностью, позволяющей получать равномерные покрытия на сложнотрофилированных изделиях. Если олово находится в щелочном электролите в виде двухвалентных ионов, то оно обуславливает образование губчатых осадков, присутствия даже в незначительных количествах. Поэтому не следует допускать наличия в станинаторном электролите ионов двухвалентного олова.

Нижне приведены составы щелочных электролитов лужения и режимы электроосаждения [22, 31].

Пирофосфатный содержит: олово (мет) 67—77 г/л, клей столярный 2,0—2,5 г/л, пирофосфат калия 520—560 г/л, хлорид гидразина 8—12 г/л, эмульгатор 3—5 мл/л, используется при 40—80°C, $J_{\text{к}} \leq 6 \text{ А/дм}^2$, pH=8—8,5.

Триполифосфатный содержит, г/л: хлорид олова 112, триполифосфат калия 720, нитрид калия 0,5, хлорид аммония 90, клей столярный 8; используется при 15—25°C, $J_{\text{к}} \leq 1 \text{ А/дм}^2$, pH=7,5—8,5.

Станинаторный содержит, г/л: станинатор натрия 50—100, едкий натр 8—15, уксусат натрия 15—30; используется при 65—70°C, $J_{\text{к}}=2 \pm 3 \text{ А/дм}^2$.

Приготовление электролитов. Приготовляя пирофосфатный электролит, расчетное количество дихлорида олова растворяют в горячей воде и сливают с раствором пирофосфата калия. Полученный осадок отмыкают от ионов хлора горячей водой и растворяют в избытке пирофосфата калия. К раствору добавляют растворенный хлорид гидразина, гидролизанный столярный клей и эмульгатор.

Приготовляя триполифосфатный электролит, в растворе триполифосфата калия растворяют хлорид олова, а затем вводят растворенные в воде добавки.

Станнатый электролит получают, растворяя станнат натрия в воде с добавлением едкого натра и ацетата натрия.

При получении электролита из тетраэзолида олова необходимо в раствор его ввести едкий натр при интенсивном перемешивании. В полученный раствор станната натрия добавляют остальные компоненты.

Приготовление электролита из дихлорида олова заключается во введении в его горячий раствор едкого натра и добавлении в образовавшийся станнат пероксида водорода отдельными порциями при одновременной проработке электролита током.

Основные нарушения процесса при использовании станнатного электролита лужения представлены в табл. 55.

ТАБЛИЦА 55

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЛУЖЕНИЯ В СТАННАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Темные губчатые и рыхлые осадки	Низкая температура электролита Высокая катодная плотность тока Ионы двухвалентного олова в электролите	Подогреть электролит Снизить катодную плотность тока Обработать электролит пероксидом водорода
Бурное газовыделение на катоде, низкий выход по току	Избыток щелочи Низкая концентрация олова	Ввести соли олова
Помутнение электролита, выпадение осадка на дно ванны, образование белого налета на анодах	Недостаток щелочи в электролите	Ввести в электролит NaOH или KOH
Образование черной пленки на анодах	Высокая анодная плотность тока (пассивация анодов)	Снизить анодную плотность тока

Для снятия некачественных оловянных покрытий используют следующие растворы.

Раствор 1, содержащий, г/л: хлорид железа 75—105, сульфат меди 135—160, кислоту уксусную 20—30, применяют для снятия оловянных покрытий с меди и ее сплавов при 18—25°C. Для активирования процесса снятия в раствор добавляют перекись водорода.

Раствор 2, содержащий, % (объемн.): соляную кислоту (плотностью 1,18) 75 и воду 25, применяют для снятия оловянных покрытий с латуни при 80°C.

Раствор 3, содержащий едкий натр 100—120 г/л, применяют для электрохимического снятия оловянных покрытий с меди и латуни при 18—25°C, $I_k = 2 \text{ А/дм}^2$.

Раствор 4, содержащий, % (объемн.): кислоту уксусную ледяную

20, перексид водорода (15 %-ный) 20, воду 60, применяют для снятия оловянных покрытий со стали при 18—25°C.

5.2. СВИНЦЕВАНИЕ

Свинец — металл темно-серого цвета с атомной массой 207,2, валентностью 2 и 4, плотностью 11,34 г/см³, температурой плавления 327°C.

Свинец обладает высокой пластичностью и низкой твердостью (твердость свинцовых покрытий 60—90 МПа). Удельное электросопротивление свинца 0,207 Ом·мм.

Свинец — химически стоек во влажной атмосфере, в растворах серной кислоты, а также в слабой соляной кислоте. В азотной кислоте и щелочах свинец разрушается.

Стандартный потенциал свинца по отношению к его двухвалентным ионам равен $-0,13 \text{ В}$, а к четырехвалентным ионам $+0,60 \text{ В}$; по отношению к железу свинец является катодом и поэтому в условиях атмосферы не может служить надежным защитным покрытием. Только осадки свинца значительной толщины могут защищать изделия из черных и цветных металлов от воздействия кислот и газов, а также от действия рентгеновских лучей [31, 37, 44].

Другой особенностью свинца является его высокие антифрикционные характеристики. Коэффициент сухого трения свинца по стали равен 0,05—0,06 [23].

Покрытия свинцом нашли применение в промышленности для предотвращения коррозии изделий в серной кислоте, сульфитных и сульфатных средах и в загрязненной атмосфере; для защиты от действия рентгеновских лучей; в качестве твердой смазки в узлах трения, для защиты кабелей от коррозии.

Толщина слоя электролитического свинца определяется назначением покрытия и может колебаться в пределах от 3 до 2000 мкм. Факторами, ограничивающими применение свинца, являются его сравнительно низкая температура плавления, растворимость в маслах, много галогенорганических кислот, токсичность его солей, а также дефицитность ввиду значительного применения.

Защемой свинцовыми покрытиями служат: для защиты от коррозии неметаллические материалы (керамика, пластмассы), а также кислотоупорные стали и сплавы, в качестве антифрикционных материалов — неметаллы (графит, дисульфид молибдена), не содержащие свинца металлы и сплавы (например, серебро и его сплавы, сплавы никеля), композиционные покрытия с включениями неметаллических антифрикционных частиц на основе меди, никеля, железа, серебра и других металлов [23, 44].

Свинцевание изделий осуществляют в основном в кислых электролитах [20, 37, 44]: фторборатном, содержащем, г/л: фторборат свинца 125—300, свободную борфтористоводородную кислоту 40—100, борную кислоту 15—25, клей столярный 0,2—0,5, используемому при 15—25°C, $I_k = 1,0 \div 3,0 \text{ А/дм}^2$; кремнефтористоводородном, содержащем, г/л: кремнефтористый свинец 80—150, борную кислоту 5—6, свободную кремнефтористоводородную кислоту 20—35, используемому при 15—25°C, $I_k = 1,0 \div 1,2 \text{ А/дм}^2$; фенолсульфоновом, содержащем, г/л: свинец фенолсульфоновый 140—200, парафенолсульфоновую кислоту 20—40, клей столярный 0,5—1,0, используемому при 18—60°C, $I_k = 0,5 \div 4,0 \text{ А/дм}^2$; сульфаматом, содержащем сульфат свинца 135—190 г/л при pH=1,5, используемому при 25—50°C, $I_k = 0,5 \div 1,0 \text{ А/дм}^2$.

ТАБЛИЦА 56
НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА СВИНЦЕВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Крупнозернистый осадок	Недостаток клея	Добавить клей
	Высокая температура	Снизить температуру электролита
Подгорание осадка	Пониженное содержание свободной кислоты	Добавить кислоты
	Высокая плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Плохое сцепление покрытия с основой	Неудовлетворительная подготовка поверхности перед покрытием	Проверить качество обезжиривания и активирования и обеспечить хорошую подготовку поверхности
	Загрязнение маслями промывных вод и ванны подготовки и покрытия	Проверить ванны на присутствие в них масляных загрязнений
Питтинг на покрытии	Не проработана ванна перед началом электроосаждения	Проработать ванну на случайных катодах при $I_k=2-5 \text{ А/дм}^2$
	Отклонение концентрации кислоты от нормы	Проверить концентрацию свободной кислоты и откорректировать электролит
Полосы и пятна на покрытии	Загрязнение электролита вредными примесями	Проработать электролит постоянным током на случайных катодах
	Загрязнение электролита механическими примесями	Отфильтровать электролит
Шероховатость осадков, наброс	Шлам на анодах	Очистить аноды щетками и промыть водой
	Высокая катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Наросты на краях деталей	Избыток свободной кислоты	Добавить соль свинца
	Недостаток клея (столярного)	Добавить клей
Не покрываются внутренние поверхности	Низкая рассеивающая способность электролита	Добавить столярный клей

Приготовление электролитов Фторборатный электролит свинцевания получают, растворяя свинцовый глет или свежесажженный карбонат свинца в борфтористоводородной кислоте. Столярный клей, предварительно замоченный в воде для набухания, вводят последним.

Кремнефтористоводородный электролит свинцевания получают, растворяя свинцовый глет или свежесажженный карбонат свинца в кремнефтористоводородной кислоте. Полученный кремнефторид свинца, а затем борная и кремнефтористоводородная кислоты вводятся в ванну.

Фенолсульфоновый электролит готовят, смешивая соль свинца с парафенолсульфоновой кислотой, после чего добавляют столярный клей.

Сульфаматный электролит готовят растворением соли свинца в сульфаминовой кислоте и доведением pH электролита серной кислотой или аммиаком до 1,5. В ванну также часто вводят столярный клей. Встречающиеся при свинцевании нарушения процесса сведены в табл. 66.

Осаждение свинца из плюмбических электролитов еще не применяются в промышленности, хотя составы таких электролитов разработаны достаточно давно. Эти электролиты содержат свинец, едкий натр, сегнетову соль или глицирин и добавки (канфоль, стамат слова).

Некачественные свинцовые покрытия удаляют в следующих электролитах

Электролит 1, % (объемн): кислота уксусная ледяная 25, пероксид водорода 15 %-ный 25, вода дистиллированная 50, используется при 18–25 °С.

Электролит 2, % (объемн): пероксид водорода 15 %-ный 50, борфтористоводородная кислота 50, используется при 18–25 °С.

Электролит 3 — водный раствор едкого натра 100–250 г/л, используется при 70–80 °С, $I_k=3-10 \text{ А/дм}^2$ (аноды из коррозионно-стойкой стали).

Электролит 4, г/л: едкий натр 550–650, нитрит натрия 160–220, используется при 135–145 °С.

Глава 6

НИКЕЛИРОВАНИЕ И КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

6.1. НИКЕЛИРОВАНИЕ

Никель — металл серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком, атомной массой 58,7, валентностью 2, плотностью 8,9 г/см³, температурой плавления 1450 °С, удельным электросопротивлением 0,068 Ом·мм, теплопроводностью 90 Вт/(м·К) [37]. Твердость матовых осадков никеля в зависимости от состава электролита и условий осаждения может достигать 2,5 ГПа, блестящих осадков — 5,5 ГПа.

Вследствие сильно выраженной способности к пассивированию никель стоек в атмосфере, во многих органических кислотах, слабо растворим в минеральных кислотах и устойчив в щелочах при всех температурах и концентрациях. Стандартный потенциал никели по отношению к его двухвалентным ионам равен –0,25 В. Никель более электроположен, чем железо, и не может защищать его электрохи-

мический. Никель надежно защищает железо от коррозии при полной беспроточности покрытия.

Никель не должен соприкасаться с серебром, золотом, платиной, палладием, углеродистыми сталями, кадмием, цинком, алюминием и магнием ввиду значительной коррозии при этих соприкосновениях в жестких условиях эксплуатации.

Коэффициент сухого трения никеля по стали может меняться от 0,11—0,12 для блестящих покрытий до 0,15—0,30 для матовых покрытий, получаемых из разных электролитов.

Особенность никеля — высокие стойкость в щелочах и склонность к пассивированию, безвредность соединений, высокая гидроустойчивость и значительная износостойкость.

С учетом этих особенностей, никелевые покрытия применяют в промышленности для защитно-декоративной и декоративной отделки изделий и деталей машин, аппаратов, приборов; для защиты от коррозии при повышенных температурах и в специальных средах (щелочах, некоторых кислотах); как промежуточный подслои для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления покрытий с основой; для повышения износостойкости трущихся поверхностей.

Толщина никелевого покрытия в зависимости от назначения рекомендуется в следующих пределах [9, 46]: 6—30 мкм при защитно-декоративных и декоративных функциях, 0,5—3 мкм в качестве промежуточного подслоя перед нанесением других покрытий, <300 мкм при защите от коррозии в агрессивных средах, 20—100 мкм для повышения износостойкости.

Применение никелевых покрытий ограничено его дефицитностью в связи с использованием при производстве многих коррозионноустойчивых, жаростойких и жаропрочных сплавов.

Заменой никелевым служат более тонкие покрытия белой бронзой при защитно-декоративной отделке, сплавы никеля с цинком, фосфором, бором, а также износостойкие покрытия хромом, композиционные покрытия на основе никеля, железа с включениями корунда и других твердых материалов.

Электролиты никелирования содержат три основных компонента: соль никеля, являющуюся источником ионов осаждающегося на катод металла; соли, способствующие повышению электропроводности растворов и депассивации никелевых анодов; буферные соединения, поддерживающие кислотность раствора на определенном уровне.

В электролиты никелирования вводят специальные добавки как неорганического, так и органического происхождения, которые повы-

СОСТАВЫ, г/л, СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МАТОВОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Электролит	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaCl	H_3BO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1	140—200	30—40	—	25—40	60—80	—
2	150—200	—	10—15	25—30	40—50	50—60
3	140—150	—	5—10	25—30	40—50	25—30
4	300—350	45—60	—	30—40	—	—
5*	400	—	—	25—40	—	—
6**	240	30	—	—	—	—

* Содержится фторид натрия 2—3 г/л.

** Содержится, г/л: винная кислота 30, лаурилсульфат натрия 0,05—0,1.

шают растворимость анодов, предупреждают образование шлама, позволяют получить непосредственно из ванн блестящие осадки с выравниванием поверхности основного металла, предупреждают пitting, повышают твердость и уменьшают пористость осадков.

По составу основных солей электролиты никелирования можно разделить на четыре основные группы — сульфатные, сульфаминные, хлоридные и фторборатные.

6.1.1. Сульфатные электролиты

В гальваностегии наиболее распространены электролиты на основе сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Эта соль хорошо растворяется в воде до концентрации 400 г/л.

В качестве депассиваторов анодов в эти растворы вводят соли щелочных металлов — хлориды натрия и, реже, калия. В ряде электролитов на основе сульфата никеля в качестве активатора анодов используют хлорид никеля. За рубежом такие электролиты особенно распространены и получили название электролитов Уоттса. Однако особых преимуществ хлорид никеля по сравнению с хлоридами щелочных металлов в электролитах никелирования в качестве активатора анодов не имеет [29].

В роли буферного соединения в сульфатных электролитах никелирования обычно используют борную кислоту. Возможно в качестве буфера использовать и соли уксусной кислоты. Для электролитов с низким значением pH более эффективны добавки буферных соединений — NaF и других фторидов.

Для повышения электропроводности ряда электролитов, в особенности с низким (150—200 г/л) содержанием сульфата никеля, в раствор вводят сульфат натрия или магния.

Катодный выход по току сульфатных электролитов никелирования высок — порядка 90—100 %.

В табл. 57 приведены составы электролитов для обычного (матового) никелирования и режимы их работы [27, 28, 46].

Электролит 1 предусмотрен ГОСТ 9047-75. Электролит 2 — для стационарных ванн. Электролит 3 — для колокольных и барабанных ванн. Электролит 4 — электролит Уоттса. Электролит 5 — для получения толстослойных осадков никеля. Электролит 6 — для получения осадков никеля при больших плотностях тока.

Приготовление электролитов. Электролиты никелирования очень чувствительны к органическим и неорганическим примесям, особенно к примесям цинка, свинца, меди, железа. Правильное приготовление электролита обеспечивает надежную работу в течение длительного времени.

Приготовление электролита никелирования проводится следующим образом. В отдельных емкостях растворяют расчетное количество основных солей и сливают их в специальную ванну для приготовления электролита в следующей последовательности — борная кислота, сульфат никеля, хлорид натрия. Заполняют ванну для приготовления раствора до рабочего уровня, нагревают до 60—80 °C и тщательно перемешивают до полного растворения компонентов.

ТАБЛИЦА 57
ИЯ И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

t, °C	$J_{\text{к}}$ А/дм ²	pH
20—55	0,5—2,0	5,2—5,8
20—30	0,5—2,0	5,0—5,5
20—35	0,5—1,5	5,0—5,5
45—65	2,5—10	1,5—4,5
50—60	5—10	2—3
50—60	5—30	2,5—3,5

Затем селективно оцинковывают электроды для удаления неорганических примесей, для чего: доводят pH раствора до 2,0—2,5 введенным разбавленной (1:5) серной кислотой; заволакивают на анодные штативы аноды без защитных чехлов по одному на 0,5—0,6 м длины штатива, а на катодную штативу как можно больше листов из гофрированной листовой стали; пробавают электроды током при $J_{\text{к}}=0,1-0,2 \text{ А/дм}^2$, $U=1 \text{ В}$ в течение 24—48 ч.

Далее оцинковывают электроды от органических примесей, для чего подогревают электроды до 60°C; доводят pH раствора до 5,0 свежеприготовленным карбонатом никеля или разбавленной (1:10) щелочью, но ни в коем случае не аммиаком; добавляют перманганат калия (0,25 г/л) или пероксид водорода (1 г/л) и тщательно перемешивают раствор 30—60 мин, добавляют в раствор из расчета 3 г/л тщательно размельченный активированный уголь, предварительно обработанный разбавленной (1:5) серной кислотой, и перемешивают раствор в течение 4—6 ч. После отстаивания в течение 6—12 ч при комнатной температуре раствор фильтруют в рабочую емкость.

6.1.1.1. Электролиты блестящего никелирования

Из обычных электролитов получают лишь матовые осадки. Для придания им декоративного вида их полируют. Операция полировки очень трудоемкая и дорогостоящая. Кроме того, при полировке теряется до 20% никеля, идущего на покрытие. Для полировки требуются дорогие стоящие и дефицитные материалы, такие как фетровые и хлопчатобумажные круги, хромовая маслица. При этом значительно ухудшаются условия труда в цехах металлопокрытий, не представляется возможным автоматизировать процесс нанесения трехслойных медь-никель-хромовых защитно-декоративных покрытий.

Для получения непосредственно из ванн блестящих осадков в электrolит вводят специальные добавки — блескообразователи. В настоящее время для никелирования известно огромное количество блескообразователей как органического, так и неорганического происхождения, но большинство их ухудшает физико-механические и коррозионные свойства никелевых покрытий, способствуют пittingобразованию [4, 27—29].

Условно блескообразователи, применяемые при никелировании, разбиты на два класса.

Слабые блескообразователи — первого класса — придают осадкам незначительный блеск, мало влияют на катодную поляризацию, выделения никеля, способствуют образованию незначительных внутренних напряжений в осадках, знак которых в большинстве случаев противоположен напряжениям, вызываемым сильными блескообразователями.

Сильные блескообразователи — второго класса — придают осадкам значительный блеск уже при малых толщинах покрытий, вызывают значительное повышение катодной поляризации при осаждении никеля. Большинство из них резко увеличивает внутренние напряжения, что приводит к отслаиванию покрытий.

Некоторые блескообразователи способствуют повышению толщины осадков в микроуглублениях катодной поверхности, приводя к выравниванию или сглаживанию микропрофиля поверхности. Вещества, способствующие этому, называют выравнивающими добавками.

Ряд соединений, в особенности понижающих поверхностное натяжение никелевых растворов, способствует подавлению пittingа в электролитах никелирования.

ТАБЛИЦА 58

СОСТАВЫ, pH, И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ ВАННАХ

Электрод	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaCl (NiCl_2) H_2SO_4	H_2O_2	1,4-бутен-диол	Сахарин	Кумарин	«Прогресс»	$t, ^\circ\text{C}$	$J_{\text{к}}, \text{А/дм}^2$	pH
1	250—300	(50—60)	25—40	0,2—0,5	0,7—1,2	—	—	55±5	3—8	4—5
2	250—300	10—15	30—40	0,2—0,3	—	—	0,1—0,2	50±5	2—5	4—5
3	250—300	10—15	30—40	—	—	1,0	0,1—0,2	50±5	3—6	4,5—5,2
4	200—250	10—15	30	0,2—0,3	—	—	0,1—0,2	45±5	2—4	4,5—5,5
5	250—300	(30)	30	—	1—2	0,2—1,0	—	40—60	2—10	4—4,5
6	250—300	10—15	25—40	—	—	—	—	40—50	3—5	5,8—6

Примечания. 1. Электролит 1 содержит следующие компоненты: 0,08—0,12 г/л H_2O_2 , электролит 2 — хлориды В 1—2 г/л, электролит 3 — пара-толуолсульфамид, 2 г/л, электролит 4 — 1,5-нафталинсульфонат, 1 г/л, 2,5-нафталинсульфонат, 1 г/л, 3,6-нафталинсульфонат, 0,1 г/л, электролит 5 — электролит 6 — второй вариант (ан. катод). Электролиты 1—5 содержат выравнивающие добавки и обладают высокой выравнивающей способностью. Все добавки, входящие в состав никелевых электролитов, за исключением кумарина, растворяются в подогретом электролите или горячей воде. Кумарин растворяется в горячей воде. Электролиты 1—4, из которых блескообразователи лучше растворяются у хлоридов В и солей нафталинсульфонатов.

Таким образом, современные электролиты блестящего никелирования должны содержать добавки трех — четырех типов. При составлении электролитов блестящего никелирования добавки подбирают так, чтобы одно вещество выполняло разные функции, например, было бы одновременно блескообразователем и выравнивающей добавкой.

Для получения блестящих никелевых осадков с высокими физико-химическими свойствами в электролит необходимо вводить сильный блескообразователь, обладающий выравнивающим свойством, слабый блескообразователь и антипигментную добавку. При выборе концентрации добавок, особенно относящихся к сильным блескообразователям, необходимо учитывать, что оптимальная концентрация добавки как блескообразователя не совпадает с оптимальным количеством того же вещества в растворе с максимальным выравнивающим действием. По этому в электролит желательно вводить добавки, оптимальные концентрации которых, как блескообразователя, так и выравнивающей добавки, имели бы минимальное расхождение.

В отечественной промышленности применяют довольно много электролитов блестящего никелирования. Большинство из них обладает выравнивающим действием. Состав электролитов для блестящего никелирования, для покрытия в стационарных ваннах, наиболее широко используемых в промышленности, приведен в табл. 58 [4, 27—29, 44, 46].

ТАБЛИЦА 59
СОСТАВЫ, $\mu\text{л}$, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
МЕЛКИХ ИЗДЕЛИЙ НАСЫПЬЮ И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

Электро- лит	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [NH_4Cl]	H_2BO_3	$J_{\text{к}}$, А/дм^2	t , $^\circ\text{C}$	U , В	pH
1 ^{а1}	120—170	10—15	20—30	0,5—1,2	20—40	8—12	4,8—5,5
2 ^{а2}	120—150	[20—30]	30—40	0,3—0,8	20—60	10—15	3,5—5,8
3 ^{а3}	120—150	[15—25]	25	0,5—0,8	20—30	12—15	4,5—5,5

^{а1} Содержится 1,5 нафталиндисульфата 1—2 $\mu\text{л}$.
^{а2} Содержится: $\mu\text{л}$: 1,4-бутиндиол 0,2—0,4, сахарин 0,8—1,0, барбитуровая кислота 0,03—0,09.
^{а3} Содержится, $\mu\text{л}$: сульфат кадмия 0,03—0,05, смачивающая добавка 0,01.

В табл. 59 приведены составы электролитов блестящего никелирования для покрытия насыпью в барабанах или колоколах. Электролит 2 обладает выравнивающим действием.

Электролит 3 можно применять как самостоятельно, так и в сочетании с электролитом 1, при этом 90 % рабочего времени детали покрываются по технологии, принятой для первого электролита.

Для покрытия изделий насыпью в колоколах и барабанах можно использовать электролиты 2, 3, 4, 6 блестящего никелирования (см. табл. 58). Концентрацию сульфата никеля в них при этом целесообразно снизить до 120—170 $\mu\text{л}$.

6.1.1.2. Многослойные никелевые покрытия

В большинстве электролитов блестящего никелирования содержатся серосодержащие добавки. Это ведет к снижению коррозионной стойкости блестящих никелевых покрытий по сравнению с матовыми, механи-

чески полированными осадками, полученными из электролитов без добавок. Кроме того, в электролитах блестящего никелирования для получения блестящих осадков приходится увеличивать концентрацию выравнивающей добавки — сильного блескообразователя, что приводит к снижению выравнивающей способности.

Для повышения коррозионной стойкости блестящих никелевых покрытий разработаны системы двух- и трехслойных никелевых покрытий, а также покрытия никель-сид.

6.1.1.3. Двухслойные никелевые покрытия

Двухслойные никелевые покрытия получают при никелировании изделий в двух разных по составу добавок электролитах. В состав первого электролита входят лишь бессернистые добавки, у большей части которых высоки выравнивающие свойства. Осадки из этого электролита полублестящие, высоко пластичны, повышено коррозионной стойкости и имеют столбчатую структуру. Второй, блестящий, слой наносится из обычных электролитов блестящего никелирования (см. табл. 58). Покрытия из этих электролитов содержат ~0,08—0,1 % серы, имеют пластичную структуру. Лучшее в коррозионном отношении осадки получают при толщине второго (внешнего) блестящего слоя, составляющей 25—35 % всей толщины двухслойного покрытия.

Основным фактором повышенной коррозионной стойкости двухслойных никелевых покрытий является то, что коррозия начинается всегда в блестящем (верхнем) содержащем серу слое комбинированного никелевого покрытия, который является анодом как по отношению к хрому, так и по отношению к полублестящему слою никеля. Коррозионный процесс, достигая полублестящего слоя, задерживается, так как далее он распространяется в горизонтальной плоскости по границе двух слоев комбинированного никелевого покрытия. Кроме того, двухслойные покрытия менее пористы, так как поры в разных слоях не совпадают [4, 28, 29].

Состав обычного сульфатного электролита для получения полублестящих никелевых покрытий следующий, г/л: сульфат никеля 250—300, хлорид натрия 10—15 (или хлорид никеля 40—60) и борная кислота 30—40 с одной из следующих добавок или их комбинаций: 1,4-бутиндиол 0,05—0,15 (или в пересчете на 35 %-ный водный раствор 1,4-бутиндиола 0,1—0,4 $\mu\text{л}$); курамин 0,1—0,2; уротропин 0,02—0,07; 1,4-бифталдиол 0,15—0,3 (или 1,4-бифталдиол 0,3—0,4 $\mu\text{л/л}$), калия бифталат или сульфосалициловая кислота 0,1—1,0, формалин 40 %-ный 0,3—0,8 $\mu\text{л/л}$.

Режим работы этого электролита с указанными добавками не отличается от режимов работы электролитов никелирования с выравнивающими добавками (см. табл. 58).

6.1.1.4. Трехслойное никелирование

Еще более эффективна в коррозионном отношении система трехслойного никеля. Ее отличие от двухслойного никелирования заключается в том, что между полублестящим и блестящим никелевыми слоями наносится слой никеля толщиной 0,75—1,0 $\mu\text{м}$, содержащий серу в пределах 0,12—0,2 %. Этот слой является еще более активным анодом по сравнению с верхним блестящим слоем, вследствие чего коррозионные разрушения развиваются вдоль границы блестящего и полублестящего слоев. Благодаря этому дополнительно задерживается проникновение коррозионного процесса через полублестящий никелевый слой к основному металлу.

Основной состав и режим работы для нанесения промежуточного слоя никеля с высоким содержанием серы не отличается от обычных

ТАБЛИЦА 60
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА НИКЕЛИРОВАНИЯ
В СУЛЬФАТНЫХ ВАННАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие не осаждается, обильное газовыделение на катоде	Повышенная кислотность	Измерить и откорректировать pH электролита
	Низкая температура электролита	Повысить температуру электролита до $\geq 15^{\circ}\text{C}$
	Плохие контакты	Зачистить и проверить контакты
Низкая скорость осаждения никеля и непрерывное выделение водорода при нормальной катодной плотности тока	Раствор загрязнен азотной или хромовой кислотой	Раствор в большинстве случаев неочищаем, сменить электролит
	Низкая температура электролита	Подогреть электролит
	Малая площадь анодов	Увеличить поверхность анодов
Темный, пятнистый осадок при нормальной катодной плотности тока	Слабая проводимость электролита	Добавить проводящие соли
	Пассивирование анодов	Зачистить аноды металлической щеткой, установить правильное соотношение между катодной и анодной поверхностями
	Ванна загрязнена примесями меди, железа, цинка	Провести селективную очистку электролита
	Завышено значение pH электролита	Проверить и откорректировать кислотность электролита
	Повышенная концентрация компонентов электролита	Провести химический анализ электролита. Довести концентрацию компонентов электролита до рецептурного значения
	Низкая электропроводность электролита	Довести до рецептурного значения концентрацию проводящих солей
	Посторонние суспензирующие вещества в растворе	Тщательно профильтровать раствор в течение 1—2 ч
	Неравномерное распределение блескообразователей в объеме ванны после их введения	Тщательно перемешать электролит

Продолжение

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Хрупкие осадки	Заниженное значение pH электролита	Измерить и откорректировать pH электролита
	Повышенная плотность тока, низкая температура электролита, недостаточное перемешивание	Снизить плотность тока, повысить температуру электролита, увеличить интенсивность перемешивания
	Плохая промывка покрываемых деталей	Увеличить интенсивность промывки. Ввести душевую (или каскадную) промывку
	Заниженная концентрация борной кислоты	Довести концентрацию борной кислоты до рецептурного значения
	Загрязнение электролита органическими соединениями	Провести очистку электролита с помощью перманганата калия или пероксида водорода
Плохое сцепление покрытия с основой, отслаивание никеля	Завышенное содержание блескообразователей в электролите	Снизить концентрацию блескообразователей в растворе при помощи активированного угля или проработкой током
	Плохое обезжиривание покрываемых изделий, загрязнена ванна для обезжиривания	Откорректировать или сменить ванну обезжиривания. Проводить обезжиривание в заданном режиме
	Плохое активирование деталей	Проконтролировать химический состав и сменить ванну активирования
	Загрязнение электролита неорганическими и органическими примесями	Проверить раствор на содержание свинца, хрома, железа. Провести селективную очистку ванны и обработать ее активированным углем или перманганатом калия (или пероксидом водорода)
	Перерывы в прохождении электрического тока во время электролиза	Проверить и тщательно зачистить все контакты
	Следы сварки или пайки на поверхности изделий	Изделие предварительно меднить

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Пригоревшие края покрываемых изделий	Большие внутренние напряжения осадков, полученных из электролитов с блескообразователями	Увеличить концентрацию добавки, понижающей внутренние напряжения осадков; провести очистку раствора активированным углем
	Завышенная плотность тока	Снизить значение катодной плотности тока, повысить температуру раствора и интенсивность перемешивания
	Заниженная концентрация ионов никеля в растворе	Провести химический анализ и откорректировать концентрацию ионов никеля
	Неправильно сконструированные подвески	Изменить конструкцию подвески. Установить экраны
Шероховатые осадки	Завышенная концентрация блескообразователей	Понизить концентрацию блескообразователей обработкой раствора активированным углем или проработкой током
	Завышенная плотность тока	Снизить плотность тока до рецептурного значения
	Заниженная концентрация никеля и борной кислоты	Откорректировать раствор до рецептурного значения
	Заниженная кислотность и температура электролита	Установить рецептурное значение температуры и кислотность раствора
	Суспензированные твердые частицы в растворе	Провести тщательную фильтрацию электролита
Питтинг на покрытии	Ванна загрязнена органическими примесями	Очистить раствор активированным углем или перманганатом калия (пероксидом водорода)
	Завышенная плотность тока и кислотность раствора, заниженная температура	Откорректировать режим электролиза

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Закисление электролита в процессе эксплуатации	Заниженная концентрация борной кислоты в растворе	Откорректировать содержание борной кислоты в электролите
	Недостаточное перемешивание электролита	Увеличить интенсивность перемешивания раствора
	Недостаток в электролите антипittingовой добавки	Проверить поверхностное натяжение раствора. Добавить в электролит антипittingовую добавку
	Неправильная конструкция подвески	Изменить конструкцию подвески
	Плохая промывка деталей после активирования	Улучшить промывку изделий после активирования. Ввести душевую промывку
Защелачивание электролита во время эксплуатации	Заниженная концентрация хлоридов в растворе	Откорректировать концентрацию проводящих солей в электролите
	Плохая растворимость анодов	Тщательно зачистить поверхность анодов и пропустить в кислоте
	Недостаточная площадь анодов	Увеличить поверхность анодов в ванне, доведя соотношение анодной и катодной поверхностей до 1:1, или уменьшить поверхность покрываемых деталей
	Плохая промывка изделий после обезжиривания или щелочного меднения, лагунирования	Улучшить промывку изделий, ввести душевую промывку
Низкая рассеивающая способность электролита	Заниженная концентрация борной кислоты в электролите	Провести химический анализ электролита и откорректировать содержание борной кислоты
	Плохая электропроводность электролита	Откорректировать концентрацию проводящих солей в электролите

Дефекты покрытия или процесса		Причины нарушения процесса	Способ устранения
		Загрязнение электролита органическими и неорганическими примесями	Провести селективную очистку электролита током, обработать раствор активированным углем, перманганатом калия или пероксидом водорода
		Завышенная плотность тока	Довести плотность тока до рецептурного значения
		Плохие контакты	Проверить и зачистить контакты
		Недостаточная поверхность анодов	Увеличить площадь анодов в ванне до соотношения $S_a : S_k = 1 : 1$
Осадки желтого цвета		Завышенное значение pH электролита	Откорректировать кислотность электролита химически чистой серной кислотой
Осадки черного цвета		Наличие в электролите примесей цинка	Довести pH электролита до 6,3–6,5 карбонатом никеля или разбавленным едким натром, но не аммиаком, провести селективную очистку, дать электролиту отстояться и, декантируя, перелить раствор в рабочую ванну
Матовые осадки в электролитах блестящего никелирования		Низкая концентрация блескообразователей в электролите	Добавить блескообразователи в электролит
		Несоответствующая температура и кислотность электролита	Довести кислотность и температуру электролита до рецептурного значения
		Большое количество неорганических и органических посторонних примесей в электролите	Провести селективную очистку электролита током, обработать раствор активированным углем, перманганатом калия или пероксидом водорода, провести химический анализ раствора и вновь добавить блескообразователи

электродов блестящего никелирования (см. табл. 58). Для его нанесения используется [4, 30] одна из следующих комбинаций добавок: содержащих, г/л: парааминобензолсульфамид 0,18–0,25 и формалин (40 %-ный) 0,60–1,0; парааминобензолсульфамид 0,1–0,15 и сахарин 0,5–0,6.

6.1.1.5. Никель-сил

Высокими коррозионными свойствами обладает и система никель-сил — хром. Благодаря введению в электролит блестящего никелирования высокодисперсных твердых частиц, размер которых должен быть от коллоидных до микронных единиц, на последующем хромовом покрытии образуется множество пор, обеспечивающих равномерное распределение коррозионного процесса по всей поверхности никелевого покрытия. Оптимальное количество пор в этой системе — от 10 000 до 200 000 на 1 см². Толщина хромового покрытия не должна превышать 0,5 мкм [4, 31, 46].

В качестве частиц для никель-сил используются нерастворимые оксиды, сульфаты, силикаты, бориды, оксалаты, кремнезем, каолин, корунд, разные синтетические органические и неорганические вещества и т. д. Максимальное число включений при благоприятных условиях осаждения достигает $7 \cdot 10^7$ на 1 см².

Для осаждения покрытий никель-сил используются электролиты блестящего никелирования с выравнивающим добавками со следующими частицами: высокодисперсного каолина с размером частиц 1—3 мкм 0,3–2,0 г/л; корунда М-5 20—30 г/л; смеси оксида А 380 0,1—0,5 г/л; каолина КРХС 1,0–5,0 г/л.

Режим осаждения: pH—4÷5, $t=50\div60^\circ\text{C}$; $J_k=2\div8$ А/дм². Оптимальная интенсивность воздушного перемешивания 200 л/мин на 1 м длины катодной штанги. Процесс ведут без непрерывной фильтрации электролита.

Нарушения процесса никелирования в сульфатных ваннах приведены в табл. 60

6.1.2. Фторборатные электролиты

Фторборатные электролиты состояются на основе фторбората никеля, кроме того они содержат небольшие количества свободной борфтористоводородной и борной кислот. Они обладают хорошими буферными свойствами и большей устойчивостью по сравнению с некоторыми сульфатными электролитами никелирования. Выход по току в этих электролитах достигает 100 %. Они позволяют вести осаждение при высоких (до 20 А/дм²) плотностях тока.

Примерный состав фторборатного электролита, г/л: фторборат никеля 300–400, хлорид никеля 10–15, борная кислота 10–15. Режим работы: $J_k=10\div20$ А/дм², $t=45\div55^\circ\text{C}$, pH=3÷3,5.

Микротвердость осадков, полученных из этого электролита, достигает 3,5 ГПа. Электролит используют для нанесения покрытий как в стационарных ваннах, так и в барабанах и колоколах.

6.1.3. Сульфаминовые электролиты

Сульфаминовые электролиты состояются на основе соли никеля сульфаминовой кислоты — $\text{Ni}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, кроме того, они содержат борную кислоту и небольшое количество хлорида, а также добавки.

Сульфаминовые электролиты образуют покрытия с минимальными внутренними напряжениями по сравнению со всеми другими электролитами никелирования, поэтому их применяют для нанесения толстых осадков никеля в гальванопластике, при покрытии неметаллов по про-

поднявшему слою или металлов по раздельности, а также для осаждения специальных, например, магнитных сплавов [28, 29, 46].

Выход по току никеля из сульфаминовых электролитов составляет ~100 %.

Состав, г/л, для осаждения никелевых покрытий из сульфаминового электролита следующий: сульфат никеля 300—400, хлорид никеля 12—15, борная кислота 25—40, сахарин 0,5—1,5, таурисульфат натрия 0,1—1,0. Режим работы: $J_k = 5-12$ А/дм², $t = 50-60^\circ\text{C}$, pH=3,6÷4,2.

Для получения твердых и износостойких никелевых покрытий в ряде случаев электролитическое осаждение никеля осуществляют при введении в электролит никелирования гипосульфита натрия.

Состав, г/л, электролита для осаждения таких покрытий: сульфат никеля 180—200, хлорид никеля 25—30, ортофосфорная кислота 40—45, борная кислота 20—30, гипосульфит натрия 5—10. Режим работы: $J_k = 8-12$ А/дм², $t = 70-80^\circ\text{C}$, pH=2—3.

Осадки из электролита содержат фосфор до 10 %. Выход по току ~70 %. Микротвердость покрытий достигает 5,0—5,5 ГПа, а после термообработки (выдержка при 300—400°C, в течение 1 ч) увеличивается до 10,0—12,0 ГПа. Коэффициент трения никелевого слоя по стали и чугуна на 30 % ниже, чем у хромо- и хромо-никелевых покрытий, и оно может быть использовано как износостойкое покрытие.

Удаление покрытия. Никелевые покрытия удаляют как химическим, так и электрохимическим методом.

При химическом способе снятия никелевого покрытия используются как кислые, так и щелочные растворы. Наиболее простыми являются кислые растворы на основе азотной и серной кислот. Но при этом возникает опасность протравливания основного металла.

В концентрированной азотной кислоте никель хорошо удаляется без травления основного металла с высокохромистых и хромо-никелевых сталей, алюминия, пластмасс. Для удаления никеля с углеродистой и малолегированной стали при комнатной температуре используется раствор, состоящий из одного объема серной кислоты и двух объемов азотной кислоты и сульфата железа 5—20 г/л.

Введение в растворы для снятия никелевого покрытия некоторых органических окислителей, из которых наибольшее применение получили нитроароматические соединения, значительно ускоряет процесс удаления покрытия, предупреждает растрескивание основного металла. Из нитроароматических соединений используют *o*-, *m*-, *p*-нитрохлорбензол, *o*-, *m*-, *p*-нитробензойную кислоту; *o*-, *m*- и *p*-нитроанилин; *o*-, *m*-нитротолуол и другие, достаточно хорошо растворимые в воде вещества. Хорошие результаты при химическом методе снятия никеля с меди и ее сплавов дает использование кислого раствора, содержащего серную кислоту 10 % (объем), нитроароматическое соединение 40—75 г/л при 80—90°C [27, 38].

Для удаления никеля химическим методом в щелочных растворах используют растворы цианидов или аминов с нитроароматическими соединениями. Для удаления никелевого покрытия с черных металлов используют раствор, содержащий, г/л: цианид натрия 120—180, едкий натр 0—25, нитроароматическое соединение 60, при 60—75°C. При снятии никеля с мелких деталей в колоколах концентрацию нитроароматических соединений снижают до 15 г/л. Для удаления никеля с поверхностей изделий из сталей, а также из меди и ее сплавов, используют раствор, содержащий, г/л: этилендиамин 65 и нитроароматическое соединение 35, при 60—80°C.

При электрохимическом методе никель удаляют со стали на аноде со свинцовыми катодами в электролитах на основе серной кислоты или в нитратных растворах

Электролит на основе серной кислоты плотностью 1,53—1,6 г/см³ используется при комнатной температуре и $J_k = 2-10$ А/дм². В некоторых случаях к раствору серной кислоты [50—60 % (объем)] добавляют поочередно, г/л: глицирин 30 или этиленгликоль 30, сульфат меди 30 или магия 30 Ингибитор—триамил или трибутиламин 0,2—0,5 % (объем). Режим работы: $t = 20-25^\circ\text{C}$, $J = 7-10$ А/дм², $U = 6$ В.

Нитратные электролиты содержат 300—400 г/л NaNO₃ и позволяют удалять не только никелевое покрытие, но и медный подслоя. В ряде случаев в этот электролит вводят, г/л: нитрит натрия 10, карбонат натрия 3,0, хлорид натрия 2. Покрытие удаляют при анодной плотности $J_a = 15$ А/дм², $U = 10-12$ В [30, 44, 46].

Никель с медной и латунной поверхностью удаляют в электролите, содержащем, г/л: серную кислоту 1400, глицирин 10, при комнатной температуре и $J_k = 3-8$ А/дм².

С литейного сплава никель удаляют в 50 %-ном (объем) растворе серной кислоты при 65°C. В ряде случаев для этой цели используют электролит более сложного состава, % (по массе): серная кислота 40, ортофосфорная кислота 20, хромовый антидид 5, вода 35, при 20—80°C, $U = 6$ В.

Для удаления никелевого покрытия с магния рекомендован фторидный электролит. В этом электролите на поверхности магния образуется относительно плохо растворимая пленка фторида магния, которая препятствует дальнейшему растравливанию. Электролит, состоящий из плавиковой кислоты 35—50 % (объем), и нитрата натрия 20 г/л, используют при 20—25°C, $U = 6$ В.

6.1.4. Черное никелирование

Процесс черного никелирования заключается в получении покрытий черного цвета из электролита, содержащего в основном соли никеля и цинка в разных соотношениях. Кроме солей никеля и цинка в состав электролита входят серосодержащие соединения—в основном роданиды, легко восстанавливаемые на катоде с образованием сульфидов никеля и цинка. Состав осадков довольно сложен и зависит от типа электролита и режима его работы. При ведении процесса с роданидами процентный состав осадков следующий: 40—60 Ni, 20—30 Zn, 10—14 S, >10 органические соединения, большей частью неопределяемого состава.

Покрытие «черный никель» обладает более высокой твердостью и прочностью по сравнению с оксидными пленками и используется для отделки изделий. Толщина слоя «черного никеля» обычно <0,5—0,7 мкм. Вследствие этого коррозионная стойкость осадков «черного никеля» низка, кроме того, он имеет недостаточное сцепление со сталью. Поэтому при осаждении «черного никеля» на стальные детали необходимо предварительно нанести слой меди, цинка или никеля. Толщина подслоя должна быть не менее 5 мкм для никеля, 7—8 мкм для меди, 10 мкм для цинка.

Состав и режим работы электролитов для черного никелирования в стационарных ваннах приведен в табл. 61 [17, 46].

Для черного никелирования мелких изделий пассивно в колоколах [24] используется электролит, содержащий, г/л: сульфаты никеля 50—60, цинка 20—25, аммония 15—20 и роданид калия 32—35.

Вместо роданида калия можно применить роданид натрия (27—30 г/л) или аммония (25—27 г/л).

Режим работы: сила тока на колокол 20—35 А, $U = 6$ В, $t = 20-25^\circ\text{C}$, pH=5,2—5,8, поверхность загрузки 100—120 дм², $\tau = 45-60$ мин, аноды—никелевые и цинковые в соотношении 1:1, скорость вращения колокола 10—12 об/мин.

ТАБЛИЦА 61
СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЧЕРНОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

Электро- лит	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KSCN , (NH_4SCN)	J_K , А/дм ²	t , °С	pH
1 ^а	50	25	15	32	0,1—0,15	18—25	4,5—5,5
2 ^а ¹	75	25	—	(15)	1,0—1,3 ^{а,4}	40—50	5,6—5,9
3 ^{а,2}	50	25	15	25	0,1	18—25	5,2—5,5
4 ^{а,3}	50	25	15	30	0,1—0,3	30—40	4,5—5,5

^а Содержится, г/л, сульфат никельаммония 45, борная кислота 25.

^{а,1} Содержится лимонная кислота 2 г/л.

^{а,2} Содержится ацетат натрия 15 г/л

^{а,3} В первые 10—12 мин электролиза плотность тока постепенно повышает от 0,02 до 0,2 А/дм².

Для предупреждения пассивирования катодных контактов их необходимо протравливать после каждой загрузки в 50%-ной H_2SO_4 . Для повышения коррозионной стойкости и сопротивления истиранию черные никелевые покрытия необходимо промасливать или покрывать бесцветным лаком

6.2. КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

Кобальт — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 58,9, валентностью 2 и 3, плотностью 8,8 г/см³, температурой плавления 1495 °С, удельным электросопротивлением 0,662 Ом·мм, теплопроводностью 71,2 Вт/(м·К). Стандартный потенциал кобальта по отношению к его двухвалентным ионам равен —0,28 В, к трехвалентным ионам +0,4 В [37]. Твердость кобальтовых покрытий 3,6—4,5 ГПа.

Кобальт устойчив в щелочных растворах, растворяется в разбавленных кислотах. Кобальтовые покрытия используются для нанесения магнитных покрытий, для повышения коррозионной стойкости изделий, работающих в газовой среде, содержащей серу.

Для осаждения кобальта используются сульфатные, хлоридные, фторборатные и сульфаматные электролиты. Их состав аналогичен электролитам для осаждения никеля. Отличительной особенностью электролитов кобальтирования по сравнению с электролитами никелирования, является большая растворимость солей кобальта в водных растворах [27, 46].

В табл. 62 приведены составы для осаждения кобальта из сульфатных электролитов. Выход кобальта по току составляет 95—98 %.

Электролиты 1 и 2 — наиболее распространенные электролиты для кобальтирования.

Электролит 3 применяют для изготовления тонкослойных кобальтовых зеркал.

Электролит 4 — для ускоренного нанесения толстослойных, твердых покрытий методом электрофореза. Микротвердость покрытий в этом электролите достигает 6—7 ГПа (600—750 кг/мм²), скорость осаждения — 25—30 мкм/мин. Аноды неустойчивые (свинец или графит).

Хлоридные электролиты для осаждения кобальта содержат, г/л: хлорид кобальта 200—300 и борную кислоту 40.

СОСТАВЫ, г/л, СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА

Электро- лит	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2BO_3	NaCl	t , °С	J_K , А/дм ²	pH
1	350—500	40—45	15—20	20—45	4—15	5,2—5,8
2 ^{а,1}	—	30	—	18—20	0,5—4	5,5
3 ^{а,2}	100—200	—	5—7	18—22	1,0	6,8—7,0
4 ^{а,3}	280—320	—	—	98—100	100—250	2,0—2,5

^а Содержит двойную сульфосмешанную соль кобальта 200 г/л.

^{а,1} Содержит, г/л: сульфат магния 20—25, этиловый спирт 20—30.

^{а,2} Содержит, г/л: формат натрия 39, 52, муравьиную кислоту 64—65, сульфат магния 70—75, сульфат аммония 3—4.

Режим работы: $J_K = 1-8$ А/дм² в зависимости от температуры (20—70 °С). Выход по току 71—73 %. При возникновении пittingа он легко поддается введению окислительного средства «Прогресс».

Из этих электролитов можно наносить прочно сцепленные покрытия без посредств из латуни и бронзы, высокопрочные, теплоустойчивые и высокоэрозионные стали.

Фторборатные электролиты кобальтирования состоят из одного компонента — фторбората кобальта — 230—250 г/л.

Режим работы: $J_K = 5-6$ А/дм², температура — комнатная; pH = —3÷4, катодный выход по току 98 %.

Сульфаматный электролит для осаждения кобальта содержит, г/л: сульфамат кобальта 425—435, борную кислоту 30, бромид кобальта 15 и антипittingовую добавку 0,1—0,5 мл/л.

Режим работы: $J_K = 3-5$ А/дм², температура 50 °С, pH=4,0.

Приготовление, проработка и эксплуатации электролитов для осаждения кобальта аналогичны электролитам никелирования. В сульфатные электролиты для осаждения кобальта необязательно вводить депассиваторы (хлористые соли), так как кобальтовые аноды практически не пассивируются.

Глава 7

ХРОМИРОВАНИЕ И ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

7.1. ХРОМИРОВАНИЕ

Хром — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, атомной массой 52,0, валентностью 2, 3, 6, плотностью 7,1 г/см³ с температурой плавления 1890 °С. Твердость хромовых покрытий колеблется в широких пределах от 3 до 18 ГПа (300—1800 кг/мм²) и зависит от состава электролита и режима электролиза. В табл. 63 приведена твердость различных хромовых покрытий. Удельное электросопротивление хромовых покрытий 0,039 Ом·мм, теплопроводность 272,1 Вт/(м·К) [23, 37].

Хром устойчив во влажной атмосфере, в сероводородной и окислительной, в растворах щелочей, азотной кислоты и органических кислот. Серная и гидросульфатная кислоты растворяют хромовые покрытия. То же происходит и в растворах щелочей при наложении тока. В атмосфере из-за сильно выраженной способности к пассивированию хром длительное время сохраняет цвет и блеск, высокую коррозионную стойкость. Стандартный потенциал хрома по отношению к его двухвалентным ионам равен $-0,91$ В, а по отношению к трехвалентным ионам $-0,74$ В. В жестких условиях эксплуатации хром не должен контактировать с медью, оловом и их сплавами, хромистыми и углеродистыми сталями, кадмием, цинком, алюминием и магнием.

ТАБЛИЦА 68
ТВЕРДОСТЬ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ
ЭЛЕКТРОЛИТА И НАЗНАЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ

Тип электролита	Назначение покрытия	Микротвердость, ГПа
Сульфатный (стандартный)	Защитно-декоративное	7—9
	Износостойкое	5—12
	Антикоррозионное (молочный хром)	10—8
	Пористое	10—18
Сверхсульфатный	Износостойкое	До 16
Тетрахроматный	Защитно-декоративное	4—6
Тетрахроматный с добавками солей кальция и магния	Износостойкое	10—11
Черного хромирования	Защитно-декоративное	3—3,5

Хромовые покрытия обладают хорошими антифрикционными характеристиками, особенно при сухом трении (коэффициент их сухого трения по стали 0,15—0,18). Поэтому хромирование одной из сопряженных деталей, работающих на трение, способствует снижению коэффициента трения и уменьшению теплообразования в процессе эксплуатации пары. Незначительное изменение коэффициента трения в процессе работы трущихся пар — весьма ценное свойство хромовых покрытий. Существенным недостатком процесса хромирования является его влияние на усталостную прочность. Хромирование значительно снижает усталостную прочность стальных деталей; величина этого снижения зависит от толщины хромовых покрытий, температуры электролита и марки покрываемой стали [23, 40].

Хромовые покрытия применяются: для защитно-декоративной отделки металлоизделий (в этом случае хром, как правило, наносят на подслои меди и никеля); для увеличения отражательной способности при производстве зеркал, отражателей, прожекторов; для покрытия поверхности пар трения и деталей, подверженных механическому воздействию с целью придания им высокой износостойкости (подшипников, поршневых колец двигателей, штампов, мерительного инструмента, фильера для волочения); с целью восстановления размеров изношенных деталей.

Толщина слоя хрома для защитно-декоративных покрытий составляет 0,5—1,5 мкм; для износостойких покрытий 9—60 мкм; для восстановления изношенных поверхностей до 0,5 мм.

Заменой хромовым покрытиям при защитно-декоративной отделке могут служить покрытия никелевые и белой бронзой, при восстановлении размеров изношенных деталей — железные и композиционные покрытия на основе железа, никеля и хрома, при нанесении на пары трения — покрытия сплавами и композиционные.

Электролиты для осаждения хромовых покрытий
Электролитические осадки хрома получают из растворов, содержащих как трех-, так и шестивалентные соединения хрома.

Наибольшее распространение получили сульфатные электролиты хромирования на основе шестивалентных соединений хрома.

7.1.1. Сульфатные электролиты

Сульфатные электролиты хромирования состоят из двух основных компонентов — хромового ангидрида и серной кислоты, а в некоторых случаях и ряда добавочных компонентов, повышающих выход хрома по току, уменьшающих вредные выделения ядов при хромировании и т.д.

Содержание хромового ангидрида в сульфатных электролитах колеблется в широких пределах — от 100 до 500 г/л. Количество серной кислоты входит в электролит в зависимости от концентрации хромового ангидрида в строго определенном соотношении 1: (100±10). Зависимость толщины хромового покрытия от плотности тока и выхода по току приведена в табл. 64.

ТАБЛИЦА 64
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА И ВЫХОДА ПО ТОКУ

J, А/дм²	Толщина покрытия, мкм/г, при выходе хрома по току, %					
	13	15	18	20	22	25
10	6,1	7,0	8,4	9,4	10,4	11,7
15	9,1	10,5	12,6	14,0	15,6	17,6
20	12,2	14,0	16,8	18,8	20,8	23,4
25	15,2	17,6	21,0	23,4	25,9	29,2
30	18,3	21,0	25,2	28,2	31,2	35,1
40	24,5	28,0	33,6	37,6	41,4	46,8
50	30,5	35,0	42,0	47,0	52,0	58,5
60	35,6	42,0	50,4	56,4	62,0	70,2
70	42,6	49,0	58,8	65,6	72,4	82,0
80	48,8	56,0	67,3	75,2	83,2	94,0
100	61,0	70,0	84,0	94,0	104,0	117,5

Обычный, так называемый стандартный электролит хромирования, применяемый для нанесения хромовых покрытий самого различного назначения, состоит из хромового ангидрида (250—300 г/л) и серной кислоты (2—3 г/л). Для предотвращения вредных выделений хромовых электролитов и уменьшения расхода хромового ангидрида в электролит вводят поверхность активную фторсодержащую добавку, снижающую поверхностное натяжение электролита, — хромин 1—3 г/л. Выход по току хрома в этих электролитах составляет 13—15 %. Осадки высокого качества получают при введении в такие электролиты добавок

ДХТИ-10 (5–8 г/л) или ДХТИ-11 (5,5–7 г/л) при соотношении H_2SO_4 : CrO_3 = 1 : 160

Более концентрированные электролиты, содержащие 350–400 г/л хромового ангидрида, имеют еще более низкий выход хрома по току — 8–10 %, плохую рассеивающую способность, но отличаются хорошей кроющей способностью, что делает возможным их использование при декоративном хромировании деталей сложной конфигурации.

У электролитов с низким содержанием хромового ангидрида (150 ± 50 г/л) большой выход по току (до 15–18 %) и высокая рассеивающая способность. Осадки, полученные из этих электролитов, обладают повышенной твердостью. Однако из-за низкой концентрации CrO_3 в ванне возрастает удельное сопротивление электролита и необходимо прилагать более высокое напряжение — не менее 9–12 В.

К этому типу электролитов относятся и сверхсульфатный электролит хромирования состава, г/л: хромовый ангидрид 200–250, серная кислота 8–10, трехвалентный хром 20–22. Этот электролит обеспечивает получение твердых, износостойких покрытий значительной (до 1 мм) толщины [20, 23].

Осадки блестящие с малыми внутренними напряжениями. Хромирование в сверхсульфатном электролите позволяет применять плотности тока до 300 А/дм^2 (оптимально — 80–100 А/дм^2). Выход по току в этом электролите достигает 20–25 %.

Для получения необходимого количества трехвалентного хрома в раствор вводят пероксид водорода 8–10 г/л.

7.1.1.1. Саморегулирующиеся электролиты хромирования

Для поддержания постоянной концентрации ионов SO_4^{2-} в электролит вводят труднорастворимые соли — сульфат стронция, кремнефторид калия. Концентрация этих солей в электролите несколько превышает их растворимость. При расходе соответствующих ионов SiF_6^{2-} и SO_4^{2-} концентрация их в растворе автоматически восстанавливается. Эти электролиты получили название саморегулирующихся электролитов хромирования.

Структура хромовых осадков, полученных из этих электролитов, более мелкозернистая. Расширяется диапазон применяемых плотностей тока. Устойчивая прочность стальных деталей, покрытых хромом в этих электролитах (при толщине осадка 25 мкм), снижается на 7 %, это значительно меньше, чем при покрытии в стандартном электролите (на 25 %). Выход по току в этих электролитах составляет 18–20 %.

Составы саморегулирующихся электролитов хромирования приведены в табл. 65 [32, 40].

Электролит 1 рекомендован по ГОСТ 9 047 75. Электролит 2 оказывает слабое травящее действие на ванну хромирования, применение

ТАБЛИЦА 65

СОСТАВЫ, г/л, И РЕЖИМЫ РАБОТЫ САМОРЕГУЛИРУЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Электролит	CrO_3	SrSO_4	K_2SiF_6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	BaSO_4	$t, ^\circ\text{C}$	$J_k, \text{А/дм}^2$
1	225–300	5,5–6,5	18–20	—	—	55–65	10–70
2	175	6–8	20	110	—	40–70	30–100
3	250	—	20	—	6–8	35–70	50–100

его делает возможным получение блестящих осадков в большом диапазоне. Электролит 3 позволяет интенсифицировать процесс хромирования, делает его менее чувствительным к примесям железа, трехвалентного хрома (до 25 г/л), меди (60 г/л).

Хромирование насыльно

На одном из ленинградских заводов хромирование мелких изделий насыльно проводят в электролите с хорошей кроющей способностью, содержащем, г/л: хромовый ангидрид 350–400, серную кислоту 3,5–4,0, борную кислоту 10,0 при 38–45 $^\circ\text{C}$, плотности тока J_k , отнесенной к площади кюветы с деталями 120–300 А/дм^2 в течение 15–20 мин [40].

7.1.1.2. Электролиты с добавками неорганических солей

В настоящее время известны электролиты хромирования, которые, кроме основных компонентов — хромового ангидрида и серной кислоты, содержат кадмий, цинк, кальций и другие соединения. Введение этих добавок способствует расширению рабочих режимов электролиза, увеличению выхода по току и рассеивающей способности электролита, повышению коррозионной стойкости покрытий [20, 40].

Состав, г/л: хромовокадмиевый электролит хромовый ангидрид 180–200, серная кислота 0,8–1,1, кремнефтористый натрий 4,5–5,5, двуххромовокислый калий 25–35, кадмий металлический 13–17.

Режим работы: J_k = 45–60 А/дм^2 , t = 60–70 $^\circ\text{C}$.

Выход по току в этом электролите достигает 24 %. Его травящее действие в 2,5 раза ниже, чем у саморегулирующегося электролита. Внутренние напряжения осадков, полученных в этом электролите, значительно меньше, чем в стандартном.

Кадмий в электролит вводится анодным растворением. Вместо кадмия в электролит можно вводить в цинк. При увеличении концентрации в электролите кадмия до 35–40 или цинка до 30 г/л хромовые покрытия толщиной 15–18 мкм практически беспористы.

Электролит с добавкой соли кальция, содержащий, г/л: хромовый ангидрид 400–420, карбонат кальция 67–75, сульфат кобальта 15–20, используют при J_k = 150–400 А/дм^2 , t = 18–23 $^\circ\text{C}$; выход хрома по току составляет 38–42 %.

7.1.1.3. Типы хромовых покрытий

Из хромовых электролитов, меняя режим осаждения, можно получить самые разные хромовые покрытия: защитно-декоративные, твердые, износостойкие, коррозионностойкие, комбинированные, пористые (табл. 66) [23, 40, 42].

Защитно-декоративные хромовые покрытия обычно наносят по подслою меди и никеля для придания покрываемым деталям высокого декоративного вида и увеличения отражательной способности. Толщина

ТАБЛИЦА 66

РЕЖИМЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вид покрытия	$J_k, \text{А/дм}^2$	$t, ^\circ\text{C}$
Защитно-декоративное (блестящее)	40–60	50 ± 5
Износостойкое (блестящее)	30–100	45–60
Коррозионностойкое (молочное)	15–30	65–70

защитно-декоративного покрытия не превышает 1 мкм и в большинстве случаев составляет 0,25–0,5 мкм.

Износостойкие хромовые покрытия наносят на трущиеся детали, инструмент, детали штампов, изношенные или бракованные детали для восстановления размеров. К этому виду покрытий относятся и так называемые «твердые» хромовые покрытия. Но необходимо отметить, что в целом ряде случаев между твердостью и износостойкостью хромовых покрытий нет пропорциональной зависимости, так как износостойкость характеризуется также вязкостью и пластичностью покрытия и зависит от условий прирабатываемости, смазки и эксплуатации хромированных деталей. Наиболее эффективно хромирование при работе деталей с удельными нагрузками $\leq 250\text{--}300 \text{ Н/мм}^2$.

Износостойкие и твердые хромовые покрытия можно непосредственно осаждают на углеродистые стали (как закаленные, так и пезакалиные), малоуглеродистые стали с малым содержанием хрома и никеля; большинство цветных металлов и их сплавов, за исключением алюминия, цинка, магния, титана и его сплавов, на поверхности которых имеются толстые оксидные пленки.

При хромировании высоколегированных сталей (с большим содержанием никеля, хрома, вольфрама, марганца), а также азотируемых, цементированных или цинкированных сталей необходима специальная подготовка покрываемой поверхности.

Не рекомендуется подвергать хромированию стали с высоким содержанием вольфрама, марганца, кобальта, графитированного чугуна, латуни с содержанием свинца $> 2\%$.

Молочные хромовые покрытия наносят для повышения коррозионной стойкости покрываемых деталей. Они обладают минимальной пористостью из всех других видов хромовых покрытий.

Комбинированные хромовые покрытия наносят для одновременной защиты изделия от коррозии и механического износа: сначала — беспористые молочные осадки хрома из сульфатного электролита по режиму, приведенному в табл. 66, а затем в той же ванне при охлаждении ее до $50\text{--}55^\circ\text{C}$ и $I_{\text{кр}} = 45\text{--}50 \text{ А/дм}^2$ наносят износостойкие блестящие хромовые покрытия.

Для обеспечения прочного сцепления слоев хрома необходимо после нанесения молочного хрома в той же ванне покрываемые изделия катодно поляризовать при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ и $I_{\text{кр}} = 5 \text{ А/дм}^2$ в течение 5 мин.

Пористые хромовые покрытия наносят для получения специальной сетки трещин на поверхности хромированных трущихся деталей, работающих при больших нагрузках и температурах, для удержания смазочных материалов на поверхности [16, 23, 42].

Пористые хромовые покрытия отличаются большей пластичностью, чем обычные износостойкие и блестящие хромовые покрытия, легче прирабатываются и воспринимают местные перегрузки при эксплуатации, характеризуются высокой износостойкостью и антифрикционными свойствами. Их применяют для хромирования цилиндров, гильз, блоков, подшипников, поршневых колец, деталей, работающих со смазкой [23, 40, 42]. Пористые хромовые покрытия получают дополнительной анодной обработкой хромированных деталей.

Сетка трещин, ширина и глубина каналов пористого хромового покрытия при анодном травлении зависят от условий хромирования, соотношения $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ в электролите, катодной плотности тока и температуры электролита, а также от количества электричества, израсходованного на анодное травление. Оптимальным условием получения хромовых покрытий с наиболее разнотонной сеткой трещин являются $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (105–110) : 1, $I_{\text{кр}} = 50\text{--}70 \text{ А/дм}^2$, время выдержки при анодной обработке — $t_{\text{кр}} = 6\text{--}12$ мин, $I_{\text{а}} = 40\text{--}60 \text{ А/дм}^2$.

Различают два вида пористого хрома — «точечный» и «канальчатый». Первый из них наносят на поршневые кольца, второй на цилиндры в гильзы блоков двигателей внутреннего сгорания. «Точечный» пористый хром получают при $50\text{--}55^\circ\text{C}$, «канальчатый» при $60\text{--}62^\circ\text{C}$. Толщина слоя хрома при восстановлении изношенных цилиндров достигает 300–500 мкм.

7.1.1.4. Интенсификация процессов хромирования

Изменяя режим наложения тока, применяя специальные технологические приемы, можно значительно повысить допускаемую плотность тока и выход хрома по току в сульфатных электролитах, интенсифицировать сам процесс нанесения покрытия, хромировать сложнопрофилированные, с глубокими внутренними поверхностями и пазами изделия.

Хромирование в проточном электролите. Ведение процесса в проточном электролите позволяет хромировать цилиндрические изделия большой длины и малого диаметра, а также внутренние, сравнительно малые, поверхности крупных деталей (например, блоки цилиндров).

Хромирование ведут с помощью специальных установок, обеспечивающих принудительную подачу электролита в пространство между покрываемой поверхностью детали и анодом. Принудительная полочная раствора способствует непрерывной смене электролита в приэлектродном пространстве, его равномерному газонасыщению, позволяет интенсифицировать процесс нанесения покрытия за счет повышения выхода хрома по току и допустимых плотностей тока. Чем больше скорость движения электролита и расстояние между электродами, тем выше допустимый предел катодной плотности тока.

Хромирование в проточном электролите ведут при концентрации хромового ангидрида 150–200 г/л. Расстояние между катодом и анодом при этом способе хромирования должно находиться в пределах 20–150 мм, а скорость течения раствора соответственно 1–0,1 м/с. При малых скоростях течения раствора допустимая плотность тока составляет 60–100 А/дм², температура 60–80°C, выход по току 20–22%. При скорости течения электролита 0,8–1 м/с процесс можно вести с $I_{\text{кр}} = 80\text{--}160 \text{ А/дм}^2$, $t = 55\text{--}65^\circ\text{C}$, выходом хрома по току 23–19%. При $I_{\text{кр}} = 160 \text{ А/дм}^2$ можно достичь скорости осаждения хрома 140–160 мкм/ч [31, 40].

Анодно-струйное хромирование. Еще большие плотности тока — порядка 200–300 А/дм² — позволяет достичь анодно-струйный метод хромирования. Сущность этого способа заключается в том, что струя электролита со скоростью, достигающей 0,5–1 м/с, через специальные сопла, являющиеся анодами, попадает на поверхность, подлежащую хромированию.

Этот метод применяется для местного восстановления поврежденных покрытий на крупногабаритных деталях сложного профиля, а также при массовом хромировании одноступенчатых цилиндрических деталей. В зависимости от поверхности покрываемой детали аноды делают полиыми, с круглыми или щелевидными отверстиями, распределенными по всей рабочей поверхности. Оптимальный диаметр отверстий 4–5 мм, расстояние между деталями (катодом) и анодом 15–30 мм. Поверхность с покрытием составляет 20% от рабочей поверхности анода.

Хромирование обычно ведут в саморегулирующихся электролитах (см. табл. 65) при $55\text{--}65^\circ\text{C}$ и $I_{\text{кр}} < 200 \text{ А/дм}^2$. Если скорости течения электролита велики $\geq 1 \text{ м/с}$, то процесс можно вести и при комнатной температуре, однако допускаемые плотности тока при этом значительно ниже — 50–125 А/дм².

Хромирование в ультразвуковом поле. Наложение ультразвукового поля в процессе хромирования позволяет повысить катодную плотность

ТАБЛИЦА 67
НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Отсутствие хромового осадка по всей поверхности покрываемых деталей	Высокая температура электролита, малая плотность тока Пассивирование поверхности никелированных деталей	Довести температуру и плотность тока до рецептурного значения Добавить кислоты в ванну активирования; снизить анодную плотность тока в ванне обезжиривания
Покрытие не осаждается на отдельных деталях	Плохой контакт покрываемой детали с подвесочным приспособлением	Изменить расположение детали на подвеске, тщательно зачистить контакты
Покрытие не осаждается на отдельных, особенно углубленных, участках детали	Избыток серной кислоты в электролите Взаимное крапирование деталей, воздушные мостики Малая J_k Пассивирование отдельных анодов	Довести содержание серной кислоты в растворе до рецептурного значения, введя в электролит карбонат бария Изменить конструкцию подвески Увеличить J_k Зачистить аноды металлической щеткой
Отслаивание хромового осадка	Плохая подготовка поверхности покрываемых изделий Деталь изготовлена из высоколегированной стали Неполностью удалено хромовое покрытие при снятии осадка	Строго соблюдать технологию подготовки поверхности деталей перед хромированием Сменить валны обезжиривания и активирования Применить специальную технологию для подготовки поверхности деталей из коррозионностойких сталей (см. гл. 2). Проверить работу ванн снятия покрытий
Отслаивание хромового покрытия вместе с никелевым	Плохая подготовка покрываемых изделий перед никелированием Напряжения в никелевых покрытиях	Улучшить подготовку изделий перед никелированием Провести химический анализ и откорректировать электролит никелирования

Продолжение

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие темного цвета, шелушение осадка	Детали в ванну загружены холодными и непрогретыми до включения тока Завышенное содержание трехвалентного хрома и железа в ванне	Обеспечить нагрев деталей в электролите до 40—50 °С до включения тока Проработать электролит током при увеличенной анодной поверхности
Покрытие радужного цвета	Недостаток серной кислоты в электролите	Провести химический анализ и добавить серной кислоты в электролит
Покрытие матовое, плохо полируется, «пригары» на отдельных участках хромируемой детали	Низкое содержание хромового ангидрида в электролите Высокая катодная плотность тока	Провести химический анализ и добавить хромовый ангидрид Уменьшить плотность тока
Непокрытые хромом участки детали темного цвета	Высокое содержание серной кислоты в электролите Неправильное расположение детали относительно противоположных анодов	Осадить избыток серной кислоты в электролите карбонатом бария Более равномерно расположить детали в ванне относительно анодов
Неравномерный блеск покрытия на разных участках детали	Заниженная температура электролита при высокой плотности тока	Отрегулировать температуру и катодную плотность тока согласно заданному технологическому режиму
Коричневые пятна на хромированной детали, низкая кроющая способность электролита	Завышенное содержание трехвалентного хрома и железа в электролите Недостаток кислоты в электролите	Проработать электролит током. Добавить в ванну часть свежеприготовленного электролита Провести химический анализ электролита и добавить серную кислоту
Отсутствие или неравномерное покрытие на сложнопрофилированных участках детали или на ее внутренней поверхности	Неправильная конструкция или расположение дополнительного анода	Изменить конструкцию и способ установки дополнительного анода

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Повышенное напряжение в ванне, колебание силы тока в процессе электролиза	Пассивирование поверхности анодов	Зачистить аноды металлической щеткой и протравить разбавленной соляной кислотой или щелочью (10 %)
Слизистый налет на спинковой футеровке ванны	Попадание в электролит азотной кислоты	Полностью осадить кислоты в электролите карбонатом бария. Проработать электролит током при комнатной температуре при высокой плотности тока в течение 1—2 сут. При необходимости сменить электролит
Ухудшение кроющей способности и постепенное полное прекращение осаждения хрома	Недостаточное погружение подвески в электролит. Испарение электролита	Верхний край подвески или загруженной одиночной детали должен находиться на расстоянии 200 мм от зеркала электролита. Долить раствор водой и подогреть его до заданной температуры
Отсутствие или пеллодворительное качество покрытия на части поверхности деталей, завешенных на верхнем ряду подвески	Малое сечение внутреннего анода. Большое расстояние между дополнительным анодом и покрываемой поверхностью	Изменить конструкцию дополнительного анода и его расположение
При хромировании внутренних поверхностей детали сила тока падает при одновременном повышении напряжения в ванне		

тока до 180 А/дм² и выше, улучшает кроющую способность электролита, хотя и не влияет существенно на рассеивающую способность [15, 23].

Применение ультразвука с оптимальной частотой 18—25 кГц и с интенсивностью 1,0—1,5 Вт/см² в тетрахромированном электролите с солями калия позволило повысить плотность тока до 200 А/дм², а выход хрома по току до 40 %, микротвердость осадков при этом составила 6—11 ГПа.

Хромирование с применением реверсивного тока. Одним из методов уменьшения физико-механических свойств хромовых покрытий является ведение процесса при токе переменной полярности. Процесс ведется при $J_k:J_a=1:1$ (если плотности тока >100 А/дм², то $J_k:J_a=2:1$) и $\tau_k:\tau_a \geq 60$ ($\tau_k=2-9$ мин, $\tau_a=2-9$ с). С увеличением отношения $\tau_k:\tau_a$ выход хрома по току увеличивается [23].

Увеличение продолжительности анодного периода способствует уменьшению газонасыщения осадка и снижению его хрупкости, повышает твердость покрытий (до 25 % в тетрахромированном электролите), в большинстве случаев значительно уменьшает остаточные напряжения,

так как при этом создаются условия для растрескивания микро- и макротрещин.

Хромирование с применением импульсного тока повышает выход хрома по току до 19—21 %, позволяет значительно интенсифицировать процесс хромирования и вести электролиз при 60 °С с $J_k=200-250$ А/дм², а при 70 °С с $J_k \leq 350$ А/дм². Этот режим обеспечивает высокую износостойкость покрываемых изделий, хотя блеск осадков уменьшается [23].

Возможные нарушения процесса хромирования в сульфатных электролитах и способы их устранения приведены в табл. 67.

Приготовление электролитов

Расчетное количество хромового ангидрида загружают в рабочую емкость и заливают водой, подогретой до 60—80 °С. До полного растворения хромового ангидрида раствор необходимо непрерывно перемешивать. При большой жесткости водопроводной воды для приготовления раствора электролита необходимо использовать конденат или деионизированную воду.

После полного растворения необходимо определить в растворе содержание хромового ангидрида и серной кислоты, которая обычно всегда присутствует в техническом хромовом ангидриде. По результатам анализа доводят концентрацию ванны до рецептурной.

Для обеспечения нормальной работы ванны электролит должен содержать трехвалентный хром 6 г/л, поэтому электролит необходимо проработать током из расчета 6—8 А·ч/л на случайных катодах при возможно большей площади катодов и малой поверхности анодов.

В последнюю очередь в готовый электролит вводят препарат хрома. Во избежание сильного вспенивания и раскискивания электролита его необходимо вводить в раствор небольшими порциями.

Приготовляя саморегулирующийся электролит, после растворения заданного количества хромового ангидрида и его анализа на содержание серной кислоты, необходимо осадить содержащуюся в нем серную кислоту карбонатом бария или стронция.

В отдельных емкостях растворяют расчетное количество сульфата стронция и кремнийфторида калия и вводят при 55—60 °С в рабочую емкость. Раствор нагревают до этой температуры и выдерживают при этой температуре в течение 16—20 ч, чередуя каждые 1—1,5 ч тщательно его перемешивая. Затем электролиту дают отстояться и прорабатывают его током, как описано выше, для образования необходимого количества трехвалентного хрома.

7.1.2. Тетрахромированные электролиты хромирования

Основной отличительной особенностью тетрахромированных электролитов хромирования является то, что они работают при комнатной температуре, поэтому их иногда называют холодными электролитами хромирования [23, 40, 42]. Основной состав, 1/л электролита следующий: хромовый ангидрид 350—400, едкий натр 40—60, серная кислота 2,5—2,7, трехвалентный хром (в пересчете на Cr₂O₃) 10—15.

Режим работы: рабочая температура электролита 16—22 °С (не должна превышать 24—25 °С), $J_k=10-60$ А/дм², выход по току 25—30 %. Ведение процесса при нижнем пределе температуры раствора и максимально допустимой плотности тока, что, однако, требует принудительного охлаждения, позволяет повысить выход хрома по току до 30—35 %.

Тетрахромированные электролиты отличаются хорошей кроющей способностью. Осадки из этих электролитов по сравнению с покрытиями, по-

лучшими из сульфатных электролитов, более пластичны, менее пористы, с менее частой сеткой трещин, матовые, но сравнительно легко полируются. Твердость и износостойкость осадков из этих электролитов значительно уступают сульфатным и составляют всего 3-4 ГПа. Однако введение в тетрахроматный электролит хромирования карбоната и сульфата кальция 60 и 12 г/л, а также оксида магния (0,8-1,0 г/л) позволяет получать хромовые покрытия с микротвердостью ~10 ГПа.

При введении в тетрахроматные электролиты хромирования специальных блескообразующих добавок можно получить и блестящие осадки хрома. Состав, г/л, электролита [27] хромовый ангидрид 300,

ТАБЛИЦА 6а

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ В
ТЕТРАХРОМАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие неравномерно полируется, серые пятна на осадке	Температура электролита $<15^{\circ}\text{C}$	Подогреть электролит; проработать электрическим током до установления необходимой температуры
Покрытие темное, плохо полируется	Малое содержание в растворе трехвалентного хрома и большое шестивалентного хрома Завышенная концентрация серной кислоты в электролите	Проработать электролит электрическим током с высокой анодной плотностью Добавить серную кислоту
Светлые осадки, толщина покрытия ниже расчетной	Температура электролита $>25-30^{\circ}\text{C}$	Охладить ванну. Уменьшить объемную плотность тока
Пригары на выступающих частях покрываемой детали	Низкая концентрация хромового ангидрида при избытке едкого натра Завышенная концентрация сульфатов	Добавить в ванну хромового ангидрида Довести концентрацию серной кислоты в электролите до рецептурного значения введением карбоната бария
Резкое снижение кроющей способности электролита. Осадки в толстых слоях отслаиваются	Примеси железа в электролите >25 г/л	При отсутствии в электролите других примесей тяжелых металлов разбавить раствор, провести его химический анализ и откорректировать. При невозможности корректировки сменить раствор

едкий натр 40, сульфат стронция 3,74, блескообразователь БТ 5,0 (при $J_k = 6-20 \text{ А/дм}^2$ и $t = 25-30^{\circ}\text{C}$), выход хрома по току 20 %

Приготовление электролита. В рабочей ванне, $\frac{2}{3}$ объема которой заполнены водой, растворяют расчетное количество хромового ангидрида. В отдельной емкости, в минимально возможном количестве воды, растворяют едкий натр. После полного остывания раствора щелочи его постепенно при постоянном перемешивании, вливают в ванну с хромовым ангидридом. Повышение температуры раствора при этом не допускается. При использовании специальных добавок их растворяют в отдельных емкостях и вводят в рабочую ванну, которую затем доливают водой до расчетного уровня. После тщательного перемешивания раствора определяют содержание в электролите серной кислоты, внесенной в ванну с хромовым ангидридом или добавками. После чего доливают в рабочую емкость недостающее количество серной кислоты в соответствии с рецептурным значением.

В начальный период раствор должен содержать трехвалентный хром 7-10 г/л, в связи с чем в электролит вводят сахар или глюкозу 1-2 г/л, частично восстанавливающие шестивалентный хром до трехвалентного. Этого же можно достичь и проработкой электролита током при $J_k = 1-2 \text{ А/дм}^2$ и $J_a = 20-25 \text{ А/дм}^2$. Проработка до прохождения через электролит характеризуется величиной 10-12 А·ч/л.

Основные нарушения процесса хромирования в тетрахроматном электролите и способы их устранения приведены в табл. 6а.

7.1.3. Черное хромирование

Черные хромовые покрытия применяют для защитно-декоративной отделки деталей, которые наряду с достаточной высокой коррозионной стойкостью должны быть черными для получения поверхности с низким коэффициентом отражения света. В отличие от черных покрытий, полученных другими методами (окисливанием, черным никелированием), черное хромовое покрытие термостойко до 500°C , устойчиво в вакууме, характеризуется относительно высокой твердостью (3-3,5 ГПа) и износостойкостью. Однако для работы на трение покрытие черным хромом малопригодно. Оно наносится по подслою хрома, нанесенного по режиму моющего (или блестящего) хромирования толщиной $>9 \text{ мкм}$ (при покрытии черных металлов) и 3-6 мкм (при покрытии цветных металлов).

Ниже приведены составы и режимы работы электролитов черного хромирования [23, 44].

Электролит 1 содержит, г/л: хромовый ангидрид 300-350, нитрат натрия 5-7, ацетат бария 7-10, борную кислоту 12-15; используется при $20-40^{\circ}\text{C}$, $J_k = 40-80 \text{ А/дм}^2$.

Электролит 2 содержит: хромовый ангидрид 250 г/л, уксусную кислоту ледяную 6 мл/л; используется при $20-40^{\circ}\text{C}$, $J_k = 300-400 \text{ А/дм}^2$.

Электролит 3 содержит, г/л: хромовый ангидрид 250-280, криолит 0,2-0,3, оксалат железа 50-65, хромин 3, используется при $20-30^{\circ}\text{C}$, $J_k = 8-15 \text{ А/дм}^2$.

Электролит 4 содержит, г/л: хромовый ангидрид 250-300 и фторид аммония 0,2-0,3; используется при $20-30^{\circ}\text{C}$, $J_k = 50-100 \text{ А/дм}^2$.

Выход по току в электролитах черного хромирования достигает всего 2-3 %. Электролит черного хромирования готовят так же, как и другие растворы хромирования, и прорабатывают электрическим током из расчета 10-20 А·ч/л.

Для повышения антикоррозионной стойкости деталей, покрытых черным хромом, их необходимо термообработать в масле при $110-120^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5-1 ч.

Хромированные покрытия удаляют с поверхности дефектных изделий химическим или электрохимическим способом.

Химическим способом хромированные покрытия снимают с изделий из стали, меди, латуни, никелированных деталей в разбавленных (5—50 % н/н) растворах соляной или серной кислоты при 55—20 °С. В случае необходимости ускорения растворения хромированного покрытия поверхность его активируют, вводя в контакт с более «отрицательным» металлом — цинком.

Электрохимически хромированные покрытия удаляют с изделий из стали, чугуна, латуни, меди, магния анодной обработкой в щелочном растворе, содержащем едкий натр 100—150 г/л, при 20—30 °С, $U=4\div 6$ В; $I_A=3\div 10$ А/дм², используя стальные катоды. Для этой же цели пригоден любой раствор анодного окисления [27].

Для снятия хрома с алюминия и цинкового сплава, удаляющего хромированное покрытие вместе с никелевым применяют анодную обработку, описанную в разделе 6.1.

7.2. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

Железо — металл светло-серого цвета с атомной массой 55,85, валентностью 2 и 3, плотностью 7,7 г/см³, температурой плавления 1650 °С, удельным электросопротивлением 0,097 Ом·мм. Железо пластично и ковко. Твердость железных покрытий колеблется от 1,8 до 8,0 ГПа.

Железо и малолегированные стали стойки в щелочах, концентрированной азотной кислоте, устойчивы в серной, соляной и плавиковой кислотах. Стандартный электродный потенциал его двухвалентных ионов — 0,44 В, трехвалентных ионов 0,036 В [37].

В жестких условиях эксплуатации железо и малолегированные стали могут сопротивляться только с малолегированными сталями, цинком и кадмием. Железо и малолегированные стали обладают низкими антифрикционными свойствами (коэффициент сухого трения стали по стали 0,20—0,46).

Основная область применения железных покрытий — восстановление изношенных стальных деталей. В отличие от хромирования, применяемого для той же цели, железнение отличается большей скоростью осаждения (I_A достигает 50 А/дм² при катодном выходе по току 80—95 %), возможностью получения толстых (~3—5 мм) слоев осаждаемого металла без предварительного шлифования, незначительностью процесса. После шлифования железные детали можно термически обрабатывать или хромировать.

7.2.1. Электролиты железнения

Для железнения используют сульфатные, хлоридные, борфторводородистые и смешанные электролиты.

Осаждают железо из электролитов, содержащих соли двухвалентного железа, которые легко окисляются на воздухе. Для обеспечения нормальной работы электролитов необходимо предотвращать переход двухвалентных ионов железа в трехвалентные, что достигается регулированием кислотности, зависящей от температуры и применяемой плотности тока. Чем выше температура раствора и больше плотность тока, тем выше должна быть кислотность.

Существенной особенностью подготовки стальных деталей перед железнением является необходимость анодного активирования покрываемой поверхности. Для этой цели применяют электролит, содержащий,

а/л. серную кислоту 350—370 и сульфат железа 10—30, при $I_A=40\div 60$ А/дм² для углеродистых сталей и $I_A=15\div 20$ А/дм² для чугуна, $t=18\div 25$ °С, $\tau=1\div 3$ мин. Катоды изготавливают свинцовыми или из стали 12Х18Н10Т. Соотношение анодной и катодной поверхностей $S_A/S_K=1\div (3\div 4)$. После обработки поверхность должна быть серебристо-белой с желтоватым оттенком без блестящих участков и темных пятен.

7.2.1.1. Хлоридные электролиты

Наиболее широко для железнения применяют хлоридные электролиты, отличающиеся высокой скоростью наращивания металла. Используют их, втирая получаемые покрытия большой толщиной. Осаждение проводят как в горячих, так и в холодных хлоридных электролитах [27, 44, 46].

Основные компоненты хлоридных электролитов — хлорид железа и кислота, регулирующая кислотность раствора, а также специальные добавки, позволяющие расширить диапазон допустимых плотностей тока, повысить твердость осадков, улучшить структуру и блеск покрытий.

В табл. 69 приведены составы хлоридных электролитов железнения и режимы их работы.

ТАБЛИЦА 69

СОСТАВЫ, г/л, ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	FeCl ₂ ·4H ₂ O	HCl	MnCl ₂ ·4H ₂ O	t, °C	$J_{\text{кат}}$, А/дм ²	pH	Твердость, ГПа
1	200—250	2—3	—	60—70	20—40	—	5—6
2	600—650	2—2,5	—	80—100	20—30	—	1,8—2
3	200—300	0,5—1	20—30	60—80	30—50	—	—
4*	500—750	—	15—30	20—40	15—30	0,8—1,5	6—7
5**	600	—	15—20	20—40	20—40	2—3	5,5—6,5
6**	260—320	—	—	18—25	5—20	0,5—1	—

* Содержит аскорбиновую кислоту 0,5—2 г/л.

** Содержит, г/л: хлорид калия 100—120, аскорбиновую кислоту 0,25—0,5.

** Содержит виннокаменную кислоту 1—2 г/л.

Для всех электролитов — аноды из стали марок Ст10 или Ст20, соотношение анодной и катодной площадей 2 : 1.

Для улучшения качества сцепления детали после погружения в ванну железнения необходимо выдержать без тока в течение 1—3 мин для растворения пассивной пленки, полученной при анодной обработке.

ТАБЛИЦА 70

ХЛОРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ

Электролит	FeCl ₂ ·4H ₂ O, г/л	pH**	Ток	t, °C	J, А/дм ²
1	300—350	0,6—0,8	Постоянный	60—80	20—40
2*	400—500	0,8—1,2	Переменный	40—50	40—50
3	400	0,8—1,0	Асимметричный	40—50	20—30

* Содержит, г/л: сульфат никеля 20, натрий кислый виннокислый 2,5.

** Доводится HCl.

Плотность тока в начале электролиза не должна превышать 0,5 А/дм² (для коррозионностойких сталей) и 5,0 А/дм² (для углеродистых сталей) и ее необходимо постепенно (через 2–3 мин.) повышать до рабочей в течение 10–15 мин.

Электролиты 1 и 2 рекомендованы ГОСТ 9.047–75. Электролиты 3 и 4 используют для восстановления сильно изношенных деталей. Электролит 5 применяют для получения пористых железных покрытий. Пористые покрытия получают при определенном режиме электролиза — при 20°C и $J_k = 20-30$ А/дм² или при 35°C и $J_k = 5-35$ А/дм². Покрытия пористым железом обладают значительной маслосемкостью и обеспечивают хорошую прирабатываемость и большую работоспособность. По прирабатываемости и износостойкости пористые железные

покрытия превышают обычные железные покрытия и стальные детали из закаленной стали 43Г2. Коэффициент трения пористых железных покрытий, полученных при 20°C равнялся 0,1; при 60°C — 0,16.

Электролит 6 используют для блестящего железнения.

Улучшение качества покрытия можно достичь и за счет изменения токового режима при осаждении железа. В табл. 70 приведены составы хлоридных электролитов железнения, работающих при разных токовых режимах.

Осадки лучшего качества получаются из электролита 3 в следующих случаях: при прокатывании асимметричного тока: 1) $\beta=2$, $J_k = 3$ А/дм², $t = 1,5-2$ мин; 2) $\beta=2-3$, $J_k = 10$ А/дм², $t = 10$ мин; 3) $\beta=\infty$, $J_k = 20$ А/дм², t — до получения покрытия расчетной толщины; где β — параметр асимметрии (отношение переменной составляющей к постоянной).

Приготовление электролитов. В горячей воде растворяют расчетное количество хлорида железа (II) или соответствующее (на 25 % по массе) количество хлорида железа (III). При использовании хлорида железа (III) в подогретый до 70–75°C раствор вводят соляную кислоту (10–15 г/л) и прорабатывают током при $J_k = 10-15$ А/дм² в течение 30–40 ч при соотношении площадей анодов и катодов 1:2. При проработке электролита трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного, а электролит приобретает светло-зеленый цвет. После этого корректируют pH электролита до рецептурного и вводят добавки.

Хлоридный электролит можно приготовить также растворением железного порошка или стружки из малоуглеродистой стали. Для этой цели наиболее приемлемы порошок марки ПЖ-4 или железзо, восстановленное водородом, а также стружка из сталей 10, 20 или 08кп. Стружку или порошок предварительно обезжиривают в 10 % ном растворе едкого натра при 80–90°C и промывают в горячей воде. В рабочую емкость заливают расчетное количество воды и соляной кислоты и вводят порошок (стружку). Раствор нагревают до 35–40°C и производят травление при периодическом перемешивании до полного прекращения выделения пузырьков водорода.

Основные неполадки в работе хлоридных электролитов железнения и способы их устранения приведены в табл. 71.

ТАБЛИЦА 72

СОСТАВЫ, г/л, КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электролит	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	K ₂ SO ₄	t, °C	pH	J_k , А/дм ²	Твердость 1Па
1	200–250	1–4	100–150	20–60	2,5–3,0	3–10	5–6
2	400	—	150	20–30	2,5–3	12–15	7–8
3	420	—	—	20–70	2,5–3	3–12	2,2–3
4	—	—	—	20–60	3,2–3,6	2–12	5–5,5
5	200–300	0,5	—	20–25	2–2,2	2–9	6
6	180–200	—	—	70–80	—	7–9	14

Примечание. Электролит 2 содержит, г/л: фторид натрия 10, кислоту аскорбиновую 2–4; электролит 3 — сульфат алюминия 100 г/л; электролит 4 содержит, г/л: фторборат железа 300, кислоты борфтороводородную 1–2 и борную 18; электролит 5 — кислоту винную (гликоль) 10 г/л; электролит 6 — лимонную кислоту и хлорид натрия по 26–30 г/л.

ТАБЛИЦА 71

НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЖЕЛЕЗНЕНИЯ В ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Темные пятна на покрытии	Высокая концентрация соляной кислоты	Нейтрализовать электролит 10 % -ным раствором щелочи
	Завышенное содержание хлорного железа в электролите	Проработать электролит током
Шероховатый осадок, электролит непрозрачен, сохраняет зеленый цвет	Высокая плотность тока	Довести плотность тока до рецептурного значения
	Электролит загрязнен нерастворимыми частицами гидрата закиса железа или частицами анодного шлама	Отфильтровать электролит, зачистить аноды металлическими щетками, одеть на них чехлы из хлоридовой ткани, добавить соляной кислоты
На поверхности осадка иглообразные отложения, мутно-серый цвет электролита	Повышенное (>5 г/л) содержание в электролите Fe ³⁺	Добавить соляной кислоты в электролит и проработать током
Повышенная твердость осадков, растрескивание и отслаивание покрытия	Заниженная температура электролита	Нагреть раствор до рецептурного значения
	Не соблюдается режим подготовки поверхности перед покрытием и ступенчатого повышения плотности тока	Строго соблюдать режим подготовки и осаждения в начальный период
	Перерыв тока в процессе осаждения. Охлаждение электролита в процессе эксплуатации	Соблюдать технологический процесс осаждения во время работы ванны

72.1.2. Другие электролиты железнения

Составы сульфатных и борфтористоводородных электролитов железнения и режимы их работы приведены в табл. 72. В этих электролитах можно покрывать изделия при более низких рабочих температурах и плотностях тока. Они применяются при необходимости нанесения малых толщин покрытия и повышения износостойкости обрабатываемых деталей [23, 27, 46].

Электролит 1 рекомендован ГОСТ 9.047—75. Электролиты 2—4 могут работать при комнатной температуре. Электролит 5 обеспечивает получение зеркально-блестящих покрытий. Электролит 6 предназначен для получения покрытий повышенной твердости. После прогрева деталей, покрытых железом, при 400 °С микротвердость покрытий достигает 14 ГПа.

Глава 8

ОСАЖДЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

8.1. СЕРЕБРЕНИЕ

Серебро — металл блестяще-белого цвета, с атомной массой 107,9, одновалентный, плотностью 10,5 г/см³, температурой плавления 961 °С.

Серебро отличается высокой пластичностью и ковкостью, наименьшей электро- и теплопроводностью. Удельное электросопротивление серебра 0,016 Ом·мм. Твердость серебряных покрытий колеблется от 0,7 до 1 ГПа.

Серебро, как и все благородные металлы, характеризуется высокой химической стойкостью: оно стойко во влажной атмосфере, морской воде, практически не растворяется в соляной кислоте и щелочах и слабо корродирует в серной кислоте. Растворяется в азотной кислоте, неустойчиво в растворах аммиака и темнеет под действием серных соединений.

Стандартный потенциал серебра +0,8 В положительные потенциалов большинства металлов, поэтому покрытия серебром являются для них катодными и не защищают в условиях электрохимической коррозии. Серебряные покрытия не должны соприкасаться с углеродистой сталью, цинком, кадмием, магнием, оксидирующим и неоксидирующим алюминием ввиду значительной коррозии в этих соединениях [13, 23, 31, 37, 44].

Серебряные покрытия легко полируются и в полированном состоянии обладают хорошей отражательной способностью.

Коэффициент сухого трения серебряных покрытий по стали 0,14—0,19. Серебро — хороший антифрикционный материал в атмосфере, вакууме, инертных средах, маслах, не содержащих значительных количеств серы, некоторых агрессивных средах [20].

В промышленности покрытия серебром применяют для создания поверхностных слоев высокой проводимости; получения высоких антифрикционных свойств и износостойкости трущихся поверхностей в подшипниках качения и скольжения, обеспечения хорошей электропроводности и износостойкости электрических контактов; при изготовлении отражателей, для защитно-декоративной отделки бытовых предметов и ювелирных изделий.

Толщина серебряных покрытий в зависимости от их назначения разная — от 1 до 50 мкм.

Заменители серебряных покрытий в электропромышленности — сплавы серебра, медь и алюминий; в узлах трения — сплавы серебра и сплавы, не содержащие серебра (на основе никеля, свинца, меди), неметаллические антифрикционные материалы (графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, фтороцианид меди), композиционные покрытия с включением неметаллических материалов в металлическую матрицу (медь, никель и др.); при пайке — сплавы олова со свинцом, висмутом, никелем или кадмием; при покрытии контактов — сплавы других благородных металлов; для отражателей — палладиевые и родиевые покрытия; при защитно-декоративной отделке — покрытия белой бронзой и сплавами серебра [13, 23, 47].

8.1.1. Цианидные электролиты

Наиболее широкое распространение в промышленности получили цианидные электролиты серебра. Эти электролиты отличаются простым составом, высокой рассеивающей способностью, качеством осаждаемых покрытий. Выход по току у них близок к 100 %. Основной недостаток цианидных электролитов серебра — токсичность и, следовательно, дополнительные затраты на хранение, использование и нейтрализацию свободных цианидов. Одним из недостатков цианидных электролитов является взаимодействие их с диоксидом углерода и кислородом воздуха, что уменьшает их стабильность. Состав цианидных электролитов серебра и режимы их работы приведены в табл. 73 [13, 44].

ТАБЛИЦА 73
СОСТАВЫ, г/л, ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ И РЕЖИМЫ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Электро- лит	Соль серебра (в пере- счете на металл)	KCN (свобод- ная)	KNC ₂	K ₂ CO ₃	KOH	t, °C	$J_{\text{кр}}$ А/дм ²
1	30—40	35—45	—	—	—	18—25	0,1—0,2
2	20—30	20—40	—	20—30	—	18—25	0,3—1,5
3*	45—60	70—80	—	40—50	—	18—25	2—3
4	25—40	40—60	70—120	20—50	—	18—25	1—1,5
5	30—40	40—50	—	45—50	8—15	40—50	<10
6**	25—30	30—45	—	30—50	—	18—25	0,3—0,5
7	35—100	45—150	100	15—75	4—30	18—25	1—2

* Содержит серкислотозащитное 0,3—0,5 г/л.

** Содержит тиосульфат натрия 0,1—0,2 г/л.

Простейший состав у электролита 1. Электролит 2, характеризующийся более высокой скоростью осаждения, используют при реверсировании тока ($t_{\text{к}}: t_{\text{а}}=10:1$), электролит 3 — при блестящем серебрении. Электролит 4 с успехом применяют в ваннах барабанного типа. Электролит 5 — для скоростного серебрения проволоки и ленты. Электролит 6 рекомендуют при серебрении алюминия и его сплавов. Электролит 7 применяют как скоростной для нанесения антифрикционных серебряных покрытий.

Приготовление цианидных электролитов серебра. При наличии дицианоаргента калия составление электролита заключается в рас-

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЦИАНИСТОГО СЕРЕБРЕНИЯ
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие темное и пятнистое. Аноды покрыты темным налетом	Недостаток свободного цианида в электролите	Определить содержание свободного цианида и откорректировать электролит
Покрытие рыхлое и крупнозернистое	Повышена катодная плотность тока	Снизить плотность тока
Шероховатость осадков	Загрязнение электролита механическими примесями	Отфильтровать электролит
Интенсивное выделение водорода на катоде. Серебряное покрытие хрупкое	Избыток свободного цианида или низкая концентрация серебра в электролите	Сделать анализ и откорректировать электролит
Отслаивание покрытия во время нанесения или при последующем прогреве	Неудовлетворительная подготовка поверхности	Улучшить подготовку поверхности
	Передержка в растворе для амальгамирования	Сократить время амальгамирования
	Низкая концентрация свободного цианида в электролите	Повысить содержание свободного цианида в электролите
Питтинг в виде темных точек и полос	Загрязнение электролита	Отфильтровать электролит через активированный уголь при встряхивании штанги
Быстрое потемнение серебряных деталей	Загрязненность атмосферы сернистыми газами	Обеспечить хранение деталей. Внести обработку посеребренных деталей в растворе хромлика

творении его в воде, подщелоченной цианидом калия, в количестве, определенном выбранным составом электролита. Остальные соли растворяют таким же методом в водном растворе цианида калия и вводят в ванну. Применяемый в качестве соли нитрат серебра растворяют в дистиллированной воде в темном помещении. Отдельно готовят раствор цианида калия и приливают его при перемешивании к раствору нитрата серебра. Образующийся белый осадок растворяется в избытке цианида калия. При отсутствии солей серебра можно приготовить электролит анодным растворением серебра в водном растворе цианида калия или, используя нитрат серебра, полученный растворением металлического серебра в концентрированной химически чистой азотной кислоте.

Для улучшения сцепления серебра при нанесении его на медный или никелевый слой поверхность последнего амальгамируется или серебрится на малую толщину в ванне предварительного серебрения. Эти операции проводят для предотвращения контактного осаждения серебра на поверхность менее благородного металла.

Ванны амальгамирования содержат, г/л: 1) оксид ртути 6—8 или нитрат ртути 8—10, азотную кислоту 3—5, цианид калия свободного 60—70, 2) хлорид ртути 7,5, хлорид аммония 4, 3) оксид ртути 75, хлорид натрия 60.

Рабочая температура 18—25 °C, время выдержки 0,05—0,1 мин.

Чаще применяют предварительное серебрение в электролите с низким содержанием серебра (0,5—1,5 г/л) и высоким содержанием цианида (70—90 г/л) при $t=18\pm 30^\circ\text{C}$, $J_k=1,5\text{--}1,8\text{ А/дм}^2$, $\tau=15\pm 30\text{ с}$. В ванну предварительного серебрения детали завешиваются под током [13, 44].

Основные нарушения процесса серебрения в цианидных электролитах и способы их устранения приведены в табл. 74.

8.1.2. Нецианидные электролиты

Помимо цианидных, в промышленности используют ряд электролитов, не содержащих свободного цианида и поэтому нетоксичных. К ним относятся дихлорантогратенные, гексациано-(II)ферратные, роданидные, сульфитные, иодидные, пирофосфатные, сульфосалициловые и др. Из них наибольшее распространение нашли гексациано-(II)ферратные и роданидные.

Составы и режимы работы гексациано-(II)ферратных, роданидных и смешанных электролитов приведены в табл. 75 [13, 20, 23, 37, 44].

Электролит 1 характеризуется высокой рассеивающей способностью, мелкозернистостью, беспристойностью; эффективно работает при использовании асимметричного тока, полученного наложением переменного тока на постоянный. Электролит 2 является скоростным. Электролит 3 характеризуется высокой степенью сцепления осадков серебра с основой и повышенным блеском осадков; моноэтанолами способен депассивировать аноды в гексациано-(II)ферратных электролитах. Электролит 4 характеризуется высокой степенью сцепления осадков серебра с основой (при осаждении на медь не требуется амальгамирования); роданид является депассиватором анодов. Электролит 5 отличается более высокой скоростью осаждения. Электролит 6 стабилен, так как катодный и анодный выходы по току близки к 100 %. Электролит 7 нейтрален при серебрении покрытых медью радиосхем из неметаллических материалов.

Приготовление гексациано-(II) ферратных и роданидных электролитов. Все электролиты на основе гексациано-(II)феррата калия готовят следующим образом: гексациано-(II)феррат и карбонат калия растворяют в воде, нагревают до кипения, вводят в раствор соль серебра и кипятят в темной емкости в течение нескольких часов (не менее трех).

ТАБЛИЦА 75
СОСТАВЫ, г/л, ГЕКСАЦИАНО-(П)ФЕРРАТНЫХ И РОДАНИДНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РАБОЧИЕ РЕЖИМЫ СЕРЕБРЕНИЯ

Электрод	AgCl	Ag (мет.)	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	K_2CO_3	KSCN	t, °C	$J_K, A/дм^2$
1 ⁰¹	20—45	—	120—200	15—20	—	18—50	0,5—1,0
2	35—40	—	200	20	—	60—80	1,0—1,5
3 ⁰²	—	20—25	40—50	—	—	18—25	0,15—0,25
4	12—15	—	30	20	150	18—25	0,3—0,5
5	30—40	—	100—150	30—60	120—150	18—60	0,3—1,0
6 ⁰³	—	25	—	—	—	18—25	0,5—1,0
7 ⁰⁴	—	25—30	—	—	250—300	18—25	0,5—0,7

⁰¹ Содержится трилон В 1—5 г/л.

⁰² Содержится моноэтанолламин 75—80 г/л.

⁰³ Содержится, г/л, роданид аммония 300, кислота борная 20.

⁰⁴ Содержится препарат ОС-20 5—10 г/л.

После кипячения раствор отфильтровывают в рабочую ванну, а осадок, содержащий гидроксид железа с частью соли серебра, с фильтром переносят в фарфоровый стакан и заливают раствором химически чистой соляной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:1. Полученную смесь перемешивают до полного растворения гидроксида железа, вторично фильтруют, сливая раствор хлорного железа, а оставшийся осадок хлорного серебра используют вновь для составления электролита. После того, как в результате кипячения будут получены растворы комплексных солей серебра и слиты в рабочую ванну, в нее добавляют остальные компоненты (трилон В, моноэтанолламин, роданид калия), доводят до требуемого уровня и осуществляют электролиз.

Основные неполадки и способы их устранения при серебрении в гексациано-(П)ферратных и роданидных электролитах приведены в табл. 76.

Все большее распространение в промышленности находит дицианоаргентатный электролит серебрения. Приготовление его на основе водорастворимой соли — дицианоаргентата калия дает значительные преимущества по сравнению с гексациано-(П)ферратными электролитами, так как возвратные потери серебра резко снижаются и практически равны потерям в цианидных электролитах. Электролит истощается, так как не содержит в своем составе свободного цианида. Дицианоаргентатный электролит содержит, г/л: дицианоаргентата калия 20—40, роданида калия 80—150; рН=9—11 (доводится аммиаком). Режим осаждения: температура 18—25°C, катодная плотность тока до 1 А/дм² без перемешивания и до 4 А/дм² с перемешиванием электролита.

В лабораторных условиях и ограничено в промышленности применяют другие нетоксичные электролиты серебрения [13, 23, 44].

Пирофосфатный электролит, содержащий, г/л: серебро (мет.) 25—35, пирофосфат калия 350—450, карбонат аммония 40—45, использующийся при 15—25°C, $J_K=0,7-1,0$ А/дм², имеет более низкую растворяющую способность по сравнению с цианидами; прочность сцепления с бронзой и латуной хорошая; коррозионная стойкость, микротвердость, удельное и переходное сопротивления осадков из пирофосфатной и цианидной ванн приблизительно одинаковы.

ТАБЛИЦА 76
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ
В ГЕКСАЦИАНО-(П)ФЕРРАТНЫХ И РОДАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Подгорание осадка	Высокая плотность тока при данной концентрации серебра в электролите	Уменьшить катодную плотность тока или увеличить концентрацию серебра в электролите
Плохое сцепление покрытия с основным металлом	Плохо подготовлена поверхность Загрузку в ванны меднения и серебрения проводили не под током Загрязнение маслами ванн промывных или для нанесения покрытий	Улучшить подготовку поверхности Проследить, чтобы загрузка осуществлялась под током Проверить ванны на присутствие в них масляных загрязнений
Шероховатость осадка, наброс	Загрязнение электролита Завышена катодная плотность тока	Отфильтровать электролит. Ввести трилон В Снизить катодную плотность тока
Пассивирование анодов, падение тока	Мала анодная поверхность Недостаток гексациано-(П)феррата, роданида калия или моноэтанолламина	Увеличить количество анодов в ванне Увеличить содержание указанных компонентов в электролите
	Низкое значение переменной составляющей при работе на асимметричном токе	Повысить значение переменной составляющей тока
Питтинг на поверхности	Кристаллизация гексациано-(П)феррата калия по объему электролита	Отфильтровать электролит от выпавших кристаллов и повысить температуру. Повысить содержание серебра в электролите

Сульфитный электролит, содержащий, г/л: хлорид серебра 40—45, гексациано-(II)феррат калия 60, карбонат натрия 25, сульфит натрия 100—150, использующийся при 15—25°C, $J_k = 0,2 \div 0,5$ А/дм², имеет рассеивающую способность приблизительно ту же, что и у цианидных электролитов. Распространению в промышленности сульфитных электролитов мешает их неустойчивость.

Иодидный электролит, содержащий, г/л: хлорид серебра 50—60, иодид калия 400—450, сульфат натрия 1—2, желатин 3—4, использующийся при 18—25°C, $J_k = 0,15 \div 0,25$ А/дм², наименее агрессивен к неметаллическим основам и поэтому применяется в некоторых специальных процессах серебрения. Электролит стабилен, но дорог.

Сульфосалициловый электролит, содержащий, г/л: серебро (мет.) 40—50, карбонат аммония 20—30, сульфат аммония 60—80, кислоту сульфосалициловую 50—100, использующийся при 18—25°C, $J_k = 0,8 \div 1,2$ А/дм², при условии предварительного амальгамирования можно применять как скоростной.

Нитратный электролит, содержащий, г/л: нитрат серебра 30—200, азотную кислоту 20—40, метилен или тиозин 0,2—0,6, использующийся при 18—25°C, $J_k = 0,5 \div 3,0$ А/дм², несмотря на его повышенную рассеивающую способность можно применять как скоростной (скорость осаждения серебра 0,6—1,9 мкм/мин).

Для улучшения декоративного вида серебряных покрытий используют электролиты блестящего серебрения. В качестве блескообразователей при серебрении применяются меркаптобензотриазол 0,5 г/л, селен элементарный 0,001—0,004 г/л, сульфит натрия 0,5—1,0 г/л (добавка эдлин 1—4 г/л и другие органические и неорганические добавки, которые вводят в цианидные, гексациано-(II)ферратные и роданидные электролиты серебрения) [44].

8.1.3. Защита серебра от потускнения

Образование темных пленок на серебре связано с присутствием в воздухе из сернистых соединений. Даже незначительное содержание в воздухе сероводорода вызывает потемнение серебра. Сернистый газ, содержащийся в атмосфере промышленных районов, действует менее агрессивно, но также приводит сначала к нежелательным осадкам серебра, а затем к их потемнению. Другим источником образования темных сульфидов серебра на его поверхности могут служить разные органические материалы (резины, пластмассы, компауны, герметизирующие материалы), находящиеся в замкнутом объеме вместе с изделиями, покрытыми серебром или изготовленными из него.

Основные методы защиты серебра и серебряных покрытий от потемнения: покрытие другими благородными металлами, покрытие лаками; обработка в хроматных растворах, покрытие оксидами металлов нанесение композиционных серебряных покрытий.

Хорошо защищают серебро от потускнения покрытия родием толщиной 0,1—0,3 мкм. Этот метод применяют, например, при покрытии электрических контактов, требующих большого постоянства переходного сопротивления во времени. Применяется также покрытие серебра тонким слоем палладия. Насаживая и легким способом защиты серебра от потемнения является нанесение лаковой пленки, но применять этот способ можно только для декоративных серебряных покрытий, не подвергающихся механическому или температурному воздействию. Одни из применяемых в промышленности лаков — КЭЭЦ — состоят из равных соотношений капрола, полистирола, синтетического терпена и эпокси-дидной смолы ЭД-6, растворенной в смеси растворителей: ацетона, ксилола и толуола, взятых в равном отношении. Обычно готовят 3 %-ный

раствор компонентов в смеси растворителей. Пленка лака хорошо защищает от коррозии, не мешает пайке, но создает большое переходное сопротивление. Наиболее простым способом защиты серебра от потускнения является химическое паспирование его в 1 %-ном растворе бихромата калия при комнатной температуре, хромовым антигидридом поддерживают pH $-3,0 \div 1,5$. Время обработки 20 мин.

Более толстые хроматные пленки на поверхности серебра получают электрохимически на катоде в электролите, содержащем хромат калия 100—150 г/л и карбонат натрия 1—2 г/л при 18—25°C, $J_k = 4 \div 8$ А/дм², времени паспирования $t = 10 \div 15$ мин, pH $8 \div 9$.

При паспировании крепких изделий в барабанах плотность тока снижают до 1,0—1,5 А/дм², а время увеличивают до 30—35 мин. После обработки детали промывают, сушат при 60—70°C в течение 5—10 мин. По ГОСТ 9 047—75 паспирование серебра для сохранения паяемости предусмотрено в растворе, содержащем ингибитор И-1-Е-50 60 г/л при 15—30°C в течение 5—10 мин. Для защиты серебра от потускнения предлагается также осаждение на серебро пленки оксидов металлов третьей, четвертой и пятой групп периодической системы. Пленки образуются при катодной обработке изделий в растворах хлоридов, сульфатов или нитратов бериллия, тантала, тория, циркония и других металлов [13, 23, 25, 44]. Применение КЭП для защиты серебра от потускнения описано в главе, посвященной композиционным электрохимическим покрытиям (35).

Некачественные серебряные покрытия с хромистых и хромошкелевых сталей вместе с медным и никелевым подслоем удаляют в концентрированной азотной кислоте (плотностью 1,4) при 18—25°C; с углеродистых и титановых сталей серебряное и медное покрытие удаляют на аноде в растворе, содержащем 25 %-ный раствор аммиака (1 объем), воду (1 объем), нитрат аммония, натрия или калия 5—10 г/л. Катодами служат пластины из углеродистой стали. Некачественное серебряное покрытие с меди и медных сплавов удаляют в подогретой до 60—70°C смеси концентрированных серной и азотной кислот при их соотношении 19 : 1 [1].

8.1.4. Регенерация серебра

После выхода из строя цианидного электролита серебрения или использования электролита для снятия серебра находящегося в нем серебро извлекают в виде хлорида, осторожно подливая электролит малыми дозами соляной кислоты в вытяжном шкафу. Серебро осаждается в виде белого творожистого осадка хлорида, которому дают отстояться не менее суток. Полноту осаждения серебра проверяют, добавляя соляную кислоту к отфильтрованной пробе раствора. Осадок хлорида серебра отфильтровывают через плотную бязевую ткань, промывают и сушат при 100—120°C. Извлекают серебро из цианидных щелочных ванн, вводя эквивалентное количество цинковой пыли или стружки.

Серебро из ванн с непроточной промывной водой (ванн улавливания) извлекают вытравливая воду и разрушая остаток цианидов соляной кислотой, как описано выше. В последнее время серебро из электролитов и промывных ванн извлекают фильтрованием через колонны с ионообменными смолами, которые адсорбируют серебро. Последние модели ионообменников могут после извлечения переводить серебро в водный раствор дихлороаргента определенной концентрации [20—44].

8.2. ЗОЛОЧЕНИЕ

Золото — ковкий и пластичный блестящий желтый металл с атомной массой 197, валентностью 1 и 3 плотностью 19,3 г/см³, температурой плавления 1063°C, удельным сопротивлением 0,023 Ом·мм. Твердость золотых покрытий 0,4—1 ГПа.

Золото химически стойкий металл. В атмосфере, даже в присутствии сернистых газов, золото не тускнеет. Оно стойко в щелочах и кислотах и растворимо только в царской водке с образованием хлорида.

Стандартный потенциал золота по отношению к его одновалентным ионам равен $-1,7$ В, по отношению к его трехвалентным ионам $+1,5$ В. Золото не должно соприкасаться с углеродистой сталью, цинком, калием, магнием, окисляющимися и окисляющимися сплавами ввиду значительной коррозии сопрягаемых соединений [13, 37, 47].

Красный вид, сопротивление потускнению и коррозионному воздействию различных агрессивных соединений, низкое значение и постоянное переходного электросопротивления, коррозионная стойкость при высоких температурах, хорошая вязкость после длительного хранения определяют область применения золотых покрытий. Золото обладает хорошими антифрикционными свойствами и износостойкостью, но при использовании в обычных условиях трения преимуществ перед серебром не имеет и ввиду большей стоимости, как правило, не используется. Исключением служит применение золотых покрытий для контактов электронных приборов, когда антифрикционные свойства и износостойкость должны сочетаться с коррозионной стойкостью покрытия.

В промышленности золотые покрытия наносят на контакты электронных приборов, детали часов, аналитических весов, калориметрических бомб, лабораторных приборов, на ювелирные изделия (защитно-декоративные покрытия), химическую аппаратуру для защиты при высоких температурах.

Толщина золотых покрытий деталей часов 0,5—0,8 мкм, ювелирных изделий 1—1,5 мкм (реже достигает 8 мкм), деталей аналитических весов, лабораторных приборов, проводящих в потенциометрах 1—1,5 мкм, контактов электронных приборов 3—4 мкм, деталей специальных приборов 9—12 мкм, толщина золотого защитного слоя на деталях химических приборов может достигать 30 мкм [13, 47].

На детали из меди и никеля, серебра и их сплавов золотое покрытие наносится непосредственно, а при золочении деталей из черных и легких металлов, например из углеродистых, коррозионностойких и жаростойких сталей, магниевого, цинкового, алюминиевого и титановых сплавов, необходимо нанесение подслоев, обычно никелевых, а затем меди или серебра.

Вследствие действия ряда факторов, ограничивающих использование золота в технике, золотые покрытия заменяют сплавами золота и других благородных металлов при покрытии контактов, сплавами золота с медью, никелем, серебром и другими металлами для покрытия деталей часов, ювелирных изделий и т. п., анодированием алюминия с окрашиванием пленки под цвет золота, ионно-плазменными покрытиями нитридом титана.

Золочение осуществляется в цианидных, гексациано-(II)ферратных и этилендиаминовых электролитах.

8.2.1. Золочение в цианидных электролитах

Золото в цианидных электролитах находится в виде комплексного соединения — цианоаурата калия. Цианидные электролиты золочения делятся на щелочные, нейтральные и кислые.

Щелочные электролиты ($pH=11-12$), отличаются высокой расщепляющей способностью, значительным (80—90 %) выходом по току, очень высокой чистотой осадков. Электролиты, как правило, используют нагретыми до повышенных температур, при перемешивании. Недостатком щелочных электролитов является накопление карбонатов, которые в процессе удаляют.

Нейтральные цианидные электролиты ($pH=6,5-7,5$) содержат очень незначительное количество свободного цианида, отличаются высоким выходом по току (до 100 %), а также тем, что в них можно получать покрытия большой толщины. Однако эти электролиты нестабильны.

Кислые электролиты не содержат свободного цианида и кислотность их ($pH=3-6$) поддерживается добавками органических кислот (лимонной, винной, яблочной и др.). Цианидный комплекс золота при таких значениях pH не разрушается. Кислые электролиты характеризуются низким выходом по току (30—40 %), но при их использовании возможны высокие плотности тока (2—2,5 А/дм²) при комнатной температуре. Пористость осадков золота из кислых электролитов выше, чем из щелочных. У кислых электролитов золочения пониженная расщепляющая способность.

Составы и режимы работы цианидных электролитов золочения представлены в табл. 77 [13, 31, 37, 47].

Электролиты 1—4 щелочные; 1 и 2 применяются для нанесения подслоя и при декоративной отделке, 3 для осаждения покрытий большой толщины, 4—для ванн колоидального типа. Электролит 5 нейтральный и применяется для осаждения покрытий значительной толщины электролиты 6 и 7 — кислые.

Приготовление щелочных цианидных электролитов золочения в основном заключается в получении цианидного комплекса золота анодным растворением металлического золота в цианиде калия либо раствором гремучего золота в цианиде калия, а также непосредственно из хлорида золота.

Анодное растворение золота в цианиде калия проводят с применением пористых керамических диафрагм, отделяющих катодное пространство от анодного. Катодное пространство заполняют католитом — 3%-ным раствором едкого кали или 6—7 %-ным раствором карбоната калия. В катодит закладывают катоды — стальные стержни. Анодное пространство заполняют анолитом — раствором цианида калия с концентрацией 20—30 г/л. В качестве анодов применяют пластины из чистого золота в чехлах. Температура анолита 70°C, $U=2-8$ В, $I_a=1,0-1,5$ А/дм².

Растворение гремучего золота в цианиде калия. Гремучее золото получают осаждением из раствора хлорида золота при добавлении аммиака. Хлорид золота можно получить из металлического Au при его растворении в царской водке (изрезанную на мелкие кусочки золотую фольгу в фарфоровой чашке растворяют в царской водке из расчета 10 мл на 1 г золота и осторожно на водяной бане выпаривают при 70—80°C, постоянно перемешивая до образования густой темной желтой массы хлорида).

Полученный хлорид золота разбавляют пятикратным количеством воды и переводят в гремучее золото добавлением 25 %-ного аммиака из расчета 10 мл на 1 г золота с последующим нагревом для удаления избытка аммиака. Осадок гремучего золота отстаивают, отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой (осадок нельзя остужать уксусом, так как он взрывоопасен) и переносят с фильтра в раствор цианида калия с концентрацией 15—20 г/л, где он легко растворяется.

Метод непосредственного получения комплекса из хлорида золота

СОСТАВЫ г/л, ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЗОЛОЧЕНИЯ

Электролит	Аи (мет.)	KCN (своб.)	K ₂ HPO ₄	K ₂ CO ₃	J _к , А/дм ²
1	2—3	10—15	—	30—50	0,13—0,14
2	4—8	15—30	25	—	0,1
3	8—10	80—90	—	—	0,5
4	4—5	30—40	30—40	30—40	0,1
5	8—10	1—2	30—35	—	0,5—1,0
6*	15—30	—	—	—	0,5—1,0
7**	1—10	—	10—30	—	0,5—1,0

* Электролит содержит лимонную кислоту 100—150 г/л (основной компонент)

** Содержится гидрофосфат аммония 10—30 г/л

закладывается в нейтрализации густой сиропообразной массы этого хлорида раствором карбоната калия до прекращения выделения пузырьков диоксида углерода и добавлением в нейтральный раствор раствора цианида калия из расчета 3—4 г на 1 г золота. Для приготовления комплекса рекомендуется использовать химически чистый цианид калия или очищенный технический цианид калия. Проводящие соли, такие как однозамещенные фосфаты, добавляют непосредственно в электролит предварительно растворив в небольшом количестве воды.

Приготовление кислых и нейтральных электролитов золочения. Цианидный комплекс золота, необходимый для приготовления кислых и нейтральных электролитов, получают растворением гремящего золота в цианиде калия. Избыток свободного цианида при этом не должен превышать 0,3 г/л. Отдельно готовят раствор органической (лимонной) кислоты, который доводят 10 % ным раствором щелочи до требуемого рН.

Приготовление цианидных электролитов значительно облегчается, если использовать готовую растворимую в воде комплексную соль золота — дициановурат калия, выпускаемую промышленностью. В этом случае комплексную соль растворяют в воде, добавляя требуемое количество цианида калия [13].

8.2.2. Золочение в гексациано-(II)ферратных электролитах

Основной компонент, используемый для приготовления этих электролитов, — гексациано-(II)феррат калия. Основой же электролита является цианидный комплекс золота, образующийся при его приготовлении, поэтому электролит можно считать нетоксичным, так как он не содержит свободного цианида, но следует отметить к цианидным. Осадки золота из гексациано-(II)ферратных электролитов характеризуются такими же медлительностью и пористостью, что и осадки из щелочных цианидных электролитов; рассеивающая способность и выходы по току для этих электролитов также приблизительно одинаковы.

Гексациано-(II)ферратные электролиты золочения и режимы работы с ними представлены в табл. 78 [13, 31, 37, 44, 47]

ТАБЛИЦА 77

и РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ

t, °C	pH	Материал анодов
60—70	11—11,5	Золото
50	11—11,5	»
18—25	11—11,5	»
18—25	11—11,5	»
60—70	6,5—7,5	Платина
30—60	3,0—3,5	»
70—80	5,0—6,0	»

Электролит 1 применяют для скоростного осаждения золота, электролиты 2 и 3 рекомендуются использовать при реверсивном токе с соотношением катодного и анодного периодов (10—13 : 1).

Приготовление гексациано-(II)ферратных электролитов золочения. Гексациано-(II)феррат калия и безводный карбонат натрия растворяют отдельно в воде, затем растворы сливают, кипятят и в кипящий суммарный раствор вводят горячий раствор хлорида золота. Полученный раствор кипятят 4—6 ч, и он готов к использованию.

ТАБЛИЦА 78

СОСТАВЫ, г/л, ГЕКСАЦИАНО-(II)ФЕРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЗОЛОЧЕНИЯ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА

Электролит	АиCl	K ₂ Fe(CN) ₆ · 4H ₂ O	Na ₂ CO ₃	t, °C	J _к , А/дм ²	Материал анодов
1	40—50	200	50	70	4—6	Золото
2	2,5—2,7	15—20	15—20	18—25	0,1—0,2	Платина
3*	6—7	180—200	60—65	50—60	0,2—0,3	Золото

* Электролит содержит роданид калия 100 г/л.

8.2.3. Золочение в этилендиаминовом электролите

Для осаждения золота предложен электролит на основе бесцианидного комплекса следующего состава:

золото (в виде сульфитного комплекса) 3—5 г/л, этилендиамин (20 % ный раствор) 30—50 мл/л, сульфат аммония 10 г/л, сульфат натрия 10 г/л. Режим электролиза: J_к = 0,4—0,8 А/дм², J_а = 0,3—0,5 А/дм², t = 40 °C, скорость вращения образца 40 мин⁻¹, аноды нерастворимые.

Покрывать из этилендиаминового электролита более блестящие, чем из цианидных, но при толщине 1 мкм они более пористые. Твердость покрытий из этилендиаминового электролита составляет 1,1—1,2 ГПа. Покрытие хорошо сцеплено с основой и блестящее при толщине до 2,5 мкм.

Приготовление этилендиаминового электролита золочения. Сульфитный комплекс золота готовят, растворяя гремящее золото в насыщенном растворе сульфата натрия с выдержкой при 80 °C в течение 6—8 ч. Раствор комплекса должен быть бесцветным. Далее в раствор вводят раствор этилендиамина, сульфаты аммония и натрия [13, 47].

8.2.4. Блестящее золочение

Для электроосаждения блестящих золотых покрытий в электролиты вводят различные органические добавки. Ализариновое масло (сульфированное касторовое масло) применяют для получения блестящих покрытий золотом большой толщины в цианидных электролитах состава цианоаурат калия 8 г/л, свободный цианид калия 90 г/л, 15 %-ное ализаринное масло 5—25 мл/л. Рекомендуют вводить в электролит также кумарин, тимол, тиктокарбамид. Режим электролиза $J_k = 0,1 \div 0,6$ А/дм², $t = 40 \div 50$ °С, перемешивание электролита. Блестящие золотые покрытия осаждают из кислых цианидных электролитов при введении в них соединений гидразина. Известны также тиомочевинные и трилонатные электролиты золочения [37].

Основные нарушения процесса золочения в цианидных электролитах и способы их устранения приведены в табл. 79 [47]. С дефектных изделий снимают золото анидным растворением в 4 %-ном цианиде калия при комнатной температуре и $J_k = 0,5 \div 0,9$ А/дм². При этом необходимо поддерживать требуемую концентрацию цианида калия в растворе.

ТАБЛИЦА 79
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЗОЛОЧЕНИЯ В ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способы устранения
Темный губчатый осадок	Велика катодная плотность тока	Уменьшить катодную плотность тока
Осадок золота гризно-розового оттенка	Накопление карбонатов >90 г/л	Регенерировать соли золота из электролита
Осадок золота красного цвета	Недостаточно содержание золота в электролите	Добавить соль золота
	Высокая температура электролита	Снизить температуру электролита
	Примеси солей меди в электролите	Проработать электролит током
	Примеси солей серебра в электролите	Проработать электролит током
Осадок золота белого или зеленоватого оттенка	Малая плотность тока	Увеличить плотность тока
Осадок золота светлее обычного	Низкая концентрация соли золота	Провести анализ и добавить соль золота
	Низкая температура электролита	Подогреть электролит
Бурное выделение водорода	Избыток цианида	Добавить соль золота
Низкий выход по току	Недостаток соли золота в электролите	Добавить цианид калия
	Недостаток соли золота в электролите	Добавить соли золота
	Мала поверхность анодов	Увеличить поверхность анодов

С латунных и медных изделий золотые покрытия можно снять при аноде в концентрированной (плотностью 1,84) серной кислоте при 26—30 °С, причем окончание растворения определяется по падению силы тока.

Химическое снятие золота с никеля ведут при 20—30 °С в 5 %-ном растворе цианида калия, к которому осторожно добавляют 30 %-ный раствор пероксида водорода до начала процесса. Если в растворе при снятии образуется большое количество пузырьков, вызывающее сильное помутнение, его следует немедленно разбавить водой во избежание взрыва.

Химически можно также снимать золото в растворе, содержащем 1000 мл серной кислоты (плотностью 1,84) и 250 мл соляной кислоты (плотностью 1,19). Перед погружением изделий смесь нагревают до 60—70 °С, а погрузив детали в смесь, добавляют небольшое количество азотной кислоты для образования царской водки, которая и растворяет золото [13].

8.2.5. Регенерация золота из электролитов и промывных вод

Для восстановления золота из отработанных и промывных вод рекомендуются два способа. Первый заключается в медленном осаждении золота цинковой пылью или стружкой из щелочного раствора с содержанием свободного цианида >2 г/л. Цинковую стружку предварительно свинцуют контактным методом, погружая на 1—2 мин в раствор ацетата свинца 100 г/л. Осаждение золота на освинцованной стружке длится 10—15 сут. при комнатной температуре с перемешиванием раствора газ в двое суток. При контактом осаждении золота газовыделение не происходит. Для проверки полноты осаждения золота в раствор на 5—7 мин вводят порции блестящей неосвинцованной цинковой стружки, которая не темнеет, если процесс восстановления закончен. Обработанный раствор фильтруют, осадок с остатками стружки промывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат, а затем обрабатывают концентрированной соляной кислотой (плотностью 1,19), тщательно промывают и обрабатывают концентрированной азотной кислотой (плотностью 1,4) с подогревом до получения металлического золота.

Иной, ускоренный, метод извлечения золота заключается в разрушении цианидного комплекса соляной кислотой, которую вводят в электролит с большим избытком. Процесс ведут в закрытом вытяжном шкафу. В подкисленный раствор вводят цинковую стружку и, как указано выше, осаждают золото в течение 1—2 сут. Для улавливания малых количеств золота из промывных вод наиболее целесообразно использовать ионообменные смолы. Степень улавливания золота и других драгоценных металлов анионитными смолами близка к 100 % [13, 20, 44].

8.3. ПЛАТИНИРОВАНИЕ

Платина — металл серовато-белого цвета с атомной массой 195,1, валентностью 2 и 4, плотностью 21,45 г/см³, температурой плавления 1770 °С, удельным электросопротивлением 0,098 Ом·мм. Платина хорошо механически обрабатывается, твердость ее — 0,4 ГПа, твердость платиновых покрытий достигает 6 ГПа. Она не окисляется при нагревании до 1100 °С, нерастворима в щелочах и минеральных кислотах (растворяется лишь в царской водке). Стандартный электродный потенциал платины по отношению к е в двухвалентным ионам +1,2 В. В жестких условиях эксплуатации платину не следует сочетать с углеродистой

сталью, цинком, кадмием, магнием, оксидируемым и неоксидируемым алюминием видны значительной коррозии в сопряжениях [13, 37 47].

Высокая химическая стойкость платины предопределила применение ее покрытий в промышленности: для защиты емкостей от хранящихся в них агрессивных сред, при изготовлении нерастворимых анодов для электрометаллургических процессов и гальваническом осаждении металлов (в последнем случае платину наносят на титан), при изготовлении нерастворимых электродов, эксплуатируемых в очень агрессивных средах (платина наносится на тантал), при изготовлении морских кораблей и подводных конструкций (платину наносят на титан), при изготовлении металлических зеркал.

Толщина платинового покрытия: 0,13—0,15 мкм при пассивировании титана для нерастворимых анодов, < 15 мкм на металлических зеркалах. В остальных случаях выбор толщины покрытий определяется агрессивностью среды и может достигать 200 мкм [13, 47].

Применение платиновых покрытий в технике ограничивается высокой стоимостью и дефицитностью платины.

При изготовлении металлических зеркал и отражателей платиновые покрытия можно заменить палладиевыми, родиевыми и рутениевыми.

Для электроосаждения платины используют следующие электролиты: фосфатный (хлорплатинат аммония 24 г/л, диатрифосфат 130 г/л) при 60°C, $J_k = 0,4 \div 0,5$ А/дм², выходе по току 75—85%, pH=4,8 (толщина покрытия < 200 мкм); диаминонитритный 1-й (диаминонитрит платины 10 г/л, нитрат аммония 100—120 г/л, нитрат натрия 10—12 г/л, аминак 50—60 г/л) при 95—100°C, $J_k = 6 \div 9$ А/дм², выходе по току 10% (толщина покрытия 1—2 мкм); диаминонитритный 2-й (диаминонитрит платины 8—10 г/л, ортофосфорная кислота 100—120 г/л) при 15—25°C, $J_k = 0,5 \div 0,6$ А/дм², выходе по току 30—35%, pH=0,8—1,0 (толщина покрытия < 15 мкм); щелочной (нитрит натрия 100—280 г/л, аминак 1,0—1,5 г/л, платинохлористоводородная кислота в пересчете на металл 10 г/л) при 60—70°C, $J_k = 2 \div 10$ А/дм², выходе по току 10—16%, pH=7—8 (толщина покрытия 0,1—1,0 мкм), сульфаминовый (диаминонитрит платины 25—30 г/л, сульфаминовая кислота 100—200 г/л) при 60—95°C, $J_k = 2 \div 6$ А/дм², выходе по току 30—40%, pH=1,1 (толщина покрытия 2—10 мкм).

Применяются также сернокислотный и солянокислотный электролиты.

Приготовление электролитов. Хлорплатинат аммония или натрия готовят следующим образом. Металлическую платину растворяют в царской водке, а образующуюся хлорную платину, кристаллизующуюся в форме желтых кристаллов, нейтрализуют аммиаком или щелочью.

Фосфатный электролит готовят растворением хлорплатината аммония и двухзамещенного фосфата натрия в воде. Электролит требует предварительной проработки током до 20 А·ч/л. Корректируют электролит хлорплатинатом аммония.

Диаминонитрит платины готовят смешиванием растворов хлорной платины и нитрита натрия или калия в соотношении 1:10 при нагреве до 40—50°C. К полученному раствору добавляют расчетные количества аминака и нитрита натрия или ортофосфорной кислоты при кипячении.

Щелочной электролит платинирования готовят, вводя нитрит натрия, а затем 5% щелочной раствор аминака в кипящий раствор платинохлористоводородной кислоты.

Сульфаматный электролит получают, смешивая растворы диаминонитрита платины и сульфаминовой кислоты.

Некачественные платиновые покрытия удаляют анодным растворением их в электролите платинирования при использовании серебряных или графитовых катодов.

8.4. ПАЛЛАДИРОВАНИЕ

Палладий — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 106,7, валентностью 2,4, плотностью 12 г/см³, температурой плавления 1550°C, удельным электросопротивлением 0,109 Ом·мм (в 7 раз меньше, чем у серебра, но постоянным длительное время даже при повышенных температурах). Палладий хорошо поддается механической обработке. Твердость палладиевых покрытий 2—4 Па, а износостойкость палладиевых покрытий в 20 раз превосходит износостойкость серебряных.

Из металлов платиновой группы палладий наиболее химически активен, хорошо растворяется в царской водке и азотной кислоте, в серной и соляной кислотах растворяется только при нагревании. При высоких (400—650°C) температурах палладий окисляется на воздухе, образующийся при этом оксид не растворяется в кислотах и только при нагреве незначительно растворяется в царской водке. Стандартный электродный потенциал палладия по отношению к его двувалентным ионам +0,99 В.

В жестких условиях эксплуатации палладий не должен соприкасаться с углеродистой сталью, цинком, кадмием, магнием, оксидируемым и неоксидируемым алюминием [13, 31, 37, 47].

Вследствие физико-механических и химических свойств палладия его покрытия применяются для изготовления электрических контактов, разъемов, коммутирующих устройств радиотехнической аппаратуры и других приборов; металлических зеркал с высокой отражательной способностью; в качестве катализатора; в вакуумной технике в связи со способностью палладия растворять значительные количества водорода; в ювелирной промышленности.

Толщина палладиевых покрытий определяется их назначением и обычно составляет для целей повышения износостойкости и защиты от коррозии 3—5 мкм, для декоративных целей 0,5—2,0 мкм. Палладий осаждают на медь или серебро.

Одним из существенных недостатков палладиевых покрытий в электротехнике является его высокая каталитическая активность и адсорбционная способность по отношению к водороду и органическим веществам, что может оказывать большое влияние на повышение переходного сопротивления. Этим, а также меньшей по сравнению с другими металлами платиновой группы химической стойкостью ограничивается его применение в промышленности.

Заменой палладия в промышленности служат, главным образом, его сплавы с никелем, иньбальмом, марганцем, сурьмой, серебром, золотом, повышающие износостойкость с сохранением низкого переходного сопротивления; с висмутом, оловом, повышающие способность покрытий к пайке в течение длительного времени; с платиной, повышающие химическую стойкость покрытий. У большинства сплавов палладия значительно уменьшается способность наводороживания и поглощения различных газов [13, 20, 31, 47].

Для электроосаждения палладия предложено значительное количество электролитов, в которых палладий находится в виде комплексных соединений. Палладий может быть нанесен как из кислотных, так и из щелочных электролитов. Наибольшее применение для электроосаждения палладия получили фосфатные, нитритные, аммохлоридные и сульфаматные электролиты, состав которых приведен в табл. 80 [18, 20, 31, 44, 47].

Электролит	$PdCl_2 \cdot 2H_2O$	NH_4Cl	$NaNO_3$	NH_4OH (25%-ный)
Фосфатный* ¹	30	—	—	—
Нитритный* ²	5—10	—	15—25	—
Аминохлорид- ный* ³	50—100	15—20	—	До pH 9,0 ÷ 9,5
Сульфаматный* ⁴	20—30	50—70	50—70	До pH 8,5 ÷ 9,0

*¹ Содержится, г/л: динатрийфосфат 100—120 и диаммонийфосфат 50 безвод.

*² Содержится, г/л: хлорид натрия 40—50, борная кислота 25—30.

*³ Содержится: протохлоридная кислота 0,2—0,4 г/л.

*⁴ Содержится: сульфамидная кислота 80—100 г/л.

Покртия из фосфатного электролита могут иметь толщину до 10—15 мкм. Рассеивающая способность электролита высока, превышает рассеивающую способность других ванн палладирования.

Покртия из нитритного электролита светлые, блестящие, но имеют сетку трещин, даже при толщине осадков 2—3 мкм. При увеличении толщины покрытия оно отслаивается. Для устранения этого дефекта вводят специальные добавки, например нитроомечевну (20 г/л).

В аминохлоридных электролитах содержащих протальбиновую кислоту можно получить блестящие покрытия толщиной 5—7 мкм и светлые плотные осадки толщиной до 50 мкм. Рассеивающая способность аминохлоридных электролитов значительно ниже, чем фосфатных, но выше, чем у обычных ванн никелирования.

Покртия из сульфаматного электролита характеризуются большей твердостью и высокой отражательной способностью. Благодаря низким внутренним напряжениям в осадках из этого электролита можно получить покрытия толщиной до 100 мкм.

Приготовление электролитов Для всех электролитов основной солью является хлорид палладия. При отсутствии готовой соли ее готовят, растворяя металлический палладий в царской водке с последующим выпариванием и добавлением соляной кислоты, а также анодным растворением металла в соляной кислоте или хлориде аммония.

Для приготовления фосфатного электролита в воде растворяют хлорид палладия, приливают к нему безводную кислоту и полученную смесь вводят небольшими порциями при перемешивании в горячий раствор фосфатов.

Нитритные электролиты в последнее время готовят анодным растворением металлического палладия в электролите, содержащем все компоненты, кроме хлорида палладия, и подкисленном соляной кислотой (10—15 мл/л). При $J_a = 1 \div 2$ А/дм² и 25—50°C растворение анодов и образование хлорида палладия идет с выходом по току 100%. После растворения палладия электролит корректируют по нитриту натрия и pH, после чего он готов к эксплуатации.

Такой способ получения хлорида палладия эффективнее растворения металла в царской водке.

Для приготовления аминохлоридного электролита водную кашку хлорида палладия вводят в нагретый до 40—50°C 25%-ный раствор аммиака. При этом образующийся осадок комплексной соли растворяется в избытке реактива. В полученный раствор добавляют последо-

pH	t °C	J_K , А/дм ²	Катодный выход по току, %	Материал анодов
6,5—7,0	70—80	0,7	90	Графит или палладий
5,6—6,5	50	0,1—1,0	40—50	Палладий
9,0—9,5	18—25	0,5—1,0	98	Графит или палладий
8,5—9,0	35—40	0,5—1,0		Нерастворимые

ная кислота 2,5—3,0

тельно хлорид аммония и протальбиновую кислоту, предварительно растворенные в небольшом количестве воды. При необходимости pH корректируют, добавляя соляную кислоту или аммиак.

Приготовляя сульфамидный электролит, металлический палладий анодно растворяют в хлориде аммония, после чего добавляю остальные компоненты.

8.5. РОДИРОВАНИЕ

Родий — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 102,9 и валентностью 1 и 3, плотностью 12,4 г/см³, температурой плавления 1960°C, с удельным электросопротивлением 0,043 Ом мм. Твердость родиевых покрытий составляет 8—9 ГПа. Электропроводность родия почти в 4 раза ниже электропроводности серебра, но он не окисляется при нагреве даже до 500°C, благодаря чему переходное сопротивление остается стабильным. Износостойкость родия выше, чем у других металлов платиновой группы.

Родий — химически стойкий металл, он нерастворим в щелочах и во всех кислотах (органических и неорганических, даже в царской водке), на него не действует сероводород и другие сернистые соединения. Родий растворим только в концентрированной серной кислоте, расплавленным бисульфидом калия и расплавленным хлориде натрия в присутствии газообразного хлора.

Стандартный потенциал родия +0,6 В по отношению к его одновалентным ионам и +0,8 В — к трехвалентным.

По отражательной способности родий уступает серебру, но сохраняет постоянно коэффициента отражения света во времени при эксплуатации в самых разных условиях [13, 31, 37, 47].

Ценные физико-химические свойства родия предопределили его наиболее широкое распространение в гальванотехнике из металлов платиновой группы, несмотря на его высокую стоимость. Родиевые покрытия широко применяются в промышленности для защитно-декоративной отделки изделий; защиты серебряных отражателей от потускнения, изде-л от коррозии в агрессивных средах, покрытия электрических контактов.

Толщина родиевых покрытий в зависимости от их назначения составляет 0,1—25 мкм. Рекомендуемая толщина покрытий: для декоративных целей 0,125 мкм; для защиты от потускнения 0,125—0,25 мкм,

для слабо нагруженных контактов 0,3—0,5 мкм, для сильно нагруженных контактов < 2,5 мкм, для защит от коррозии $\geq 0,25$ мкм, для защиты контактов от износа ≥ 6 мкм.

Главный фактор, ограничивающий применение родневых покрытий, — высокая стоимость родия.

Родневые покрытия для защиты от коррозии можно заменить платиновыми, для покрытия электрических контактов в некоторых случаях — палладием и его сплавами [13, 47].

Из электролитов для осаждения родия наиболее широко применяют сульфатные и фосфатные. Используют также фторборатные, сульфаматные, хлоридные, перхлоратные и аминохлоридные электролиты.

Сульфатные электролиты родирования содержат родий 2–60 г/л и серную кислоту 50–300 г/л. Для получения покрытий толщиной 1–2 мкм применяют электролиты с малой концентрацией родия, для получения осадков значительной толщины используют высококонцентрированные по родию растворы. Для получения плотных и светлых родневых покрытий используют следующие электролиты, г/л: сульфат родия 2–3 (в пересчете на металл), серную кислоту 40–60 при рабочей температуре 50–60 °С, катодной плотности тока 1,5–2 А/дм² и катодном выходе по току 30–40 %. Электролиз проводят с нерастворимыми анодами из листового родия или платины. Для снижения внутренних напряжений и устранения трещинообразования в родневых покрытиях в импульсно-реверсивном режиме: детали выдерживают 1–1,5 мин на катоде, после чего осуществляют импульсно-реверсивный режим с катодным переходом 20 с и анодным 1 с при плотности тока 2,0–2,5 А/дм² [13, 31, 47].

При получении сульфатных электролитов важно, чтобы использовался желтый кристаллогидрат сульфата родия, содержащий 14 молекул воды. В этом случае родий осаждается в виде светлых и компактных покрытий. При использовании красного кристаллогидрата сульфата родия, содержащего четыре молекулы воды, осаждаются черные порошкообразные покрытия. При получении сульфата родия из хлорида родия и бромистого родия модификация сульфата растворяют отдельно родий и приливают к нему в избытке едкий натр или едкое кали для образования желтой модификации щелочного хлоридната. Образовавшийся растворимый комплекс длительное время отстаивается, после чего осторожно нейтрализуется при перемешивании серной кислотой до выпадения гидроксидов родия в осадок, который отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой с добавкой сульфата калия до полного удаления ионов хлора. Промытый осадок растворяют в избытке серной кислоты при кипячении, после чего электролит готов к работе.

Для осаждения гладких и блестящих родневых покрытий незначительной (1–2 мкм) толщины применяют фосфатные электролиты. Эти электролиты характеризуются широким диапазоном концентраций компонентов, рабочей температуры и плотности тока. Одни из общепринятых составов содержат, г/л: родий 1,5–2 и ортофосфорную кислоту 50–70; рабочая температура 15–25 °С; катодная плотность тока 0,3–0,5 А/дм²; катодный выход по току 12–13 %. Нерастворимые аноды изготовляют из платины, родия или титана, покрытого этими металлами. Приготовленные электролиты закладываются в растворении свежесожденного гидроксида родия в фосфорной кислоте. Более простая и экономичная технология приготовления сульфатных и фосфатных электролитов заключается в растворении металлического родия в разбавленных растворах серной и/или ортофосфорной кислот путем пропускания переменного тока. Для приготовления электролита составляют раствор серной или

фосфорной кислоты нужной концентрации, погружают в него родневые электроды и пропускают ток промышленной частоты. Плотность тока для сульфатного электролита 15–30, для фосфатного 12–20 А/дм². Выход по току ≤ 3 % [13, 47].

Для нанесения покрытий толщиной ≥ 100 мкм используют хлоридные электролиты, состоящий из хлорида родия 50 г/л и соляной кислоты (плотностью 1,19) 300 мл/л при 70 °С и $I_{\text{к}} = 2,5$ А/дм².

Сульфаматный электролит используют для получения родневых покрытий значительной толщины с низкими внутренними напряжениями. Он содержит, г/л родий 3–6 и свободную сульфаминную кислоту 15–20. Температура электролита 18–50 °С, $I_{\text{к}} = 0,2$ –1,0 А/дм².

Фторборатные электролиты обычно содержат родий ~30 г/л и 30 %-ную борфтористоводородную (свободную) кислоту 60 мл/л. Распространение электролитов ограничивается сложностью их приготовления.

Аминохлоридный электролит для осаждения родия содержит лишь аминохлорид родия с содержанием металлического родия 6–7 г/л. Для приготовления 1 л электролита 25 г хлорида родия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подогреть полученный раствор до 40–50 °С и при энергичном перемешивании обрабатывают избытком 25 %-ного раствора аммиака. Смесь раствора с темным красным осадком выдерживают при 90–95 °С до перехода в аммиачный комплекс лимонно-желтого цвета. Полученный раствор доводят до рабочего объема, корректируют pH в пределах 7,5–8,5, после чего электролит готов к использованию при 70–80 °С, $I_{\text{к}} = 2$ –4 А/дм², катодном выходе по току 57–63 %. В качестве анодов используют листовый родий (при соотношении анодной площади к катодной 5 : 1) или пластины чистого графита. Для электролита необходимо механическое перемешивание и периодическое фильтрование. Толщина покрытия может достигать 40 мкм.

Для всех электролитов родирования характерна высокая чувствительность к примесям и загрязнениям. Поэтому электролиты готовят лишь на химически чистых препаратах, не допуская введения органических добавок. Не допускается изоляция подвесок и деталей лаками и полимерными покрытиями. Электролиты следует систематически фильтровать и обрабатывать активированным углем не реже раза в неделю [13, 37, 47].

8.6. РУТЕНИРОВАНИЕ

Рутений — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 101,1, валентностью 3, 4 и 8, плотностью 12,2 г/см³, температурой плавления 2500 °С, удельным электропроводимением 0,076 Ом мм. Рутений хрупкий металл с твердостью 2,5–4,0 ГПа; твердость электролитических осадков рутения может достигать 10 ГПа.

Рутений легко пассивируется на воздухе и в среде, богатой кислородом, при этом не тускнеет и сохраняет блестящую поверхность; электропроно устойчив к окислительным процессам рутения та же, что и у металла. Рутений нерастворим в щелочах, разбавленных и концентрированных кислотах, также царская водка воздействует на него слабо. Рутений весьма стоек к действию соединений азота и фосфора. Стандартный электродный потенциал рутения $+0,45$ В [13, 27, 47].

Высокие коррозионная стойкость и износостойкость рутения, сохранение блеска поверхности при окислении предопределяют области его использования. Недостаточно широкое использование рутения в промышленности объясняется технологической сложностью получения его сплавов, невозможностью механической обработки. Поэтому наиболее

целесообразно напосить электролитические рутениевые покрытия на электрические контакты слаботочной аппаратуры, работающие в условиях эрозивного или механического износа, а также при высоких температурах; для защиты серебра и серебряных покрытий от потемнения, особенно в атмосфере, содержащей сернистые соединения, для защиты поверхности от потускнения при изготовлении отражателей, для защиты деталей от коррозии в агрессивных средах.

Применение рутения ограничивается достаточно отработанной технологией его осаждения. При ее совершенствовании рутениевые покрытия, как более экономичные, по своим свойствам могут конкурировать с платиновыми, палладиевыми и родиевыми. Для электроосаждения рутениевых покрытий предложены хлоридные, нитрозохлоридные, сульфатные, сульфаматные и другие электролиты [13, 37, 47].

Хлоридный электролит, содержащий, г/л: рутений (мет.) 2,0–3,5 и соляную кислоту 35–40, используется при 20–25°C, $J_k = 40 \pm 50 \text{ А/дм}^2$, выходе по току 2 % для нанесения покрытий толщиной 12–15 мкм.

Нитрозохлоридный электролит, содержащий, г/л: нитрозохлорид рутения 4–5 (в пересчете на металл) и серную кислоту 5–15, используется при 65–70°C, $J_k = 1,0 \pm 1,5 \text{ А/дм}^2$, выходе по току 10–15 % для нанесения покрытий толщиной до 6 мкм.

Сульфатный электролит, содержащий, г/л: серную кислоту 150–180 и рутений 6, используется при 60–65°C, $J_k = 2,0 \pm 2,5 \text{ А/дм}^2$, выходе по току 17 % для нанесения покрытий толщиной до 6 мкм.

Сульфаматный электролит, содержащий, г/л: сульфаминовую кислоту 30–50 и гидроксихлорид рутения 4–5 (в пересчете на металл), используется при 60°C, $J_k = 1,5 \text{ А/дм}^2$, выходе по току 18–20 % для нанесения покрытий толщиной 10–12 мкм.

Приготовление электролитов рутенирования. Сульфаматный электролит готовят, используя готовую соль — гидроксихлорид рутения, которую при нагревании растворяют в сульфаминовой кислоте. Корректируют электролит добавлением расчетного количества гидроксихлорида рутения.

Приготовляя нитрозохлоридный электролит вначале получают раствор рутенатов, сipping рутений с едким кали и нитратом калия в соотношении 1 : 8 : 25 при последующем растворении в горячей воде. Подкисленный раствор рутенатов осаждают этиловым спиртом, осадок растворяют в соляной кислоте и выпаривают с азотной кислотой. Для получения нитрозохлорида к нитрозонитрату добавляют концентрированную соляную кислоту и выпаривают при 120°C.

Сульфатный электролит готовят, добавляя к осажденному в этиловом спирте и растворенному в соляной кислоте соединенно конденсированную серную кислоту и выпаривая пары сернистого газа. Полученный осадок растворяют в дистиллированной воде.

Хлоридный электролит получают в результате электролитического растворения рутения переменным током промышленной частоты (50 Гц) в соляной кислоте при 25–30°C и плотности тока 50 А/дм². К порожку рутения подводят платиновую проволоку, предварительно изолировав ее на участке контакта с электродом. За сутки получают раствор, содержащий 8 г/л рутения.

Известны также щелочные электролиты рутенирования с повышенным (11–38 %) катодным выходом по току, содержащие, г/л: рутений (в виде нитрозохлорида) 7–10, диэтиленовую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) 50–70 и едкое кали 140–200. Осаждение проводят при 15–60°C и $J_k = 0,5 \pm 2 \text{ А/дм}^2$.

8.7. ИРИДИРОВАНИЕ

Иридий — серебристо-белый металл с атомной массой 193,1, валентностью 3 и 4, плотностью 22,4 г/см³, температурой плавления 2450°C, удельным электросопротивлением 0,05 Ом·см. Твердость электролитических осадков иридия может достигать 9 ГПа.

Иридий стоек в минеральных и органических кислотах и слабо растворим в царской водке.

Стандартный потенциал иридия по отношению к его трехвалентным ионам +1,0 В. Гальванические покрытия иридием отличаются твердостью и высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Иридий применяют для защиты металлов (например, молибдена) от окисления при высоких температурах, а также как износостойкий материал. В перспективе иридий может применяться в условиях высокотемпературного трения [13, 37, 47].

В связи с химической стойкостью и трудностью перевода металлического иридия в растворимые соли применяется эффективный способ приготовления электролитов для осаждения иридия путем растворения металла в кислотах при использовании переменного тока промышленной частоты. Для получения хлоридного электролита иридиевые электроды зашивают в водный раствор соляной кислоты (40 г/л) и насыщают его иридием при 20°C и токе плотностью 20–30 А/дм², частотой 50 Гц [47].

Концентрацию солей иридия при растворении его переменным током можно доводить до 40 г/л в пересчете на металл. Иридиевые покрытия толщиной 1–2 мкм получают из электролита, содержащего (г/л): гексахлоридата аммония 6–8, серной кислоты 0,6–0,8, при 18–21°C, $J_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$, pH = 1,4–1,7, выходе по току 20–30 %, используя платиновые аноды.

Приготовление электролита. В отмеренное количество воды вводят серную кислоту, подогретую раствор до 60–70°C, после чего вводят хлоридат аммония малыми порциями при энергичном перемешивании. Каждая последующая порция добавляется после полного растворения предыдущей [13, 47].

В сульфамидном электролите получают осадки иридия толщиной до 25 мкм. Состав электролита (г/л): хлорид иридия четырехвалентный 5–15, сульфаминовая кислота 25–50. Режим электролиза: $t = 50 \pm 80^\circ\text{C}$, $J_k = 0,2 \pm 0,6 \text{ А/дм}^2$, $J_a = 10 \pm 20 \text{ А/дм}^2$, плотность переменного тока 10–50 А/дм²; аноды — иридиевые или платиновые [13].

Иридиевые покрытия толщиной до 12 мкм можно получить из раствора цианидов Ванна состоит из. % (по массе): 70NaCN и 30 KCN.

Температура плавления смеси 490°C. Иридий вводят в расплав растворением при переменном токе. Осаждают иридий при 600–700°C, $J_k = 1,1 \pm 4,3 \text{ А/дм}^2$, выход по току ~100 % [13].

8.8. ОСМИРОВАНИЕ

Осмий — металл синевато-серого цвета с атомной массой 190,2, валентностью 2, 3, 4, 8, плотностью 22,5 г/см³, температурой плавления 3000°C, удельным электросопротивлением при 0°C 0,055 Ом·см, твердостью 3–8 ГПа. Твердость электролитических осадков может быть значительно выше.

Осмий стоек к действию бескислородных кислот, растворяется в концентрированной азотной кислоте.

Стандартный потенциал осмия по отношению к его двухвалентным ионам +0,7 В, к восьмивалентным ионам +0,02 В [20, 37, 47].

У осмия высокая работа выхода электронов, что привело к исполь-

целесообразно использовать электролитические рутеневые покрытия на электрические контакты слаботочного аппарата, работающие в условиях взрывоопасного или механического износа, а также при высоких температурах; для защиты серебра и серебряных покрытий от потемнения, особенно в атмосфере, содержащей сернистые соединения; для защиты поверхности от потускнения при изготовлении отражателей, для защиты деталей из коррозии в агрессивных средах.

При ее не рутения ограничивается достаточно отработанной технологией его осаждения. При ее совершенствовании рутеневые покрытия, как более экономичные, по своим свойствам могут конкурировать с платиновыми, палладиевыми и родиевыми. Для электроосаждения рутеневых покрытий предложены хлоридные, нитрозохлоридные, сульфатные, сульфамидные и другие электролиты [13, 37, 47].

Хлоридный электролит, содержащий, г/л рутений (мет.) 2,0—3,5 и серную кислоту 35—40, используется при 20—25°C, $J_k=40\pm 50$ А/дм², выход по току 2%, для нанесения покрытий толщиной 12—15 мкм.

Нитрозохлоридный электролит, содержащий, г/л нитрозохлорид рутения 4—5 (в пересчете на металл) и серную кислоту 5—15, используется при 65—70°C, $J_k=1,0\pm 1,5$ А/дм², выход по току 10—15% для нанесения покрытий толщиной до 6 мкм.

Сульфатный электролит, содержащий, г/л серную кислоту 150—180 и рутений 6, используется при 60—65°C, $J_k=2,0\pm 2,5$ А/дм², выход по току 17% для нанесения покрытий толщиной до 6 мкм.

Сульфамидный электролит, содержащий, г/л: сульфаминовую кислоту 30—50 и гидроксид хлорид рутения 4—5 (в пересчете на металл), используется при 60°C, $J_k=1,5$ А/дм², выход по току 18—20% для нанесения покрытий толщиной 10—12 мкм.

Приготовление электролита рутенирования. Сульфамидный электролит готовят, используя готовую соль — гидроксид хлорид рутения, которую при нагревании растворяют в сульфаминовой кислоте. Корректируют электролит добавлением расчетного количества гидроксид хлорид рутения.

Приготовляя нитрозохлоридный электролит вначале получают раствор рутенатов сплавляя рутений с едким кали и нитратом калия в соотношении 1 : 8 : 25 при последующем растворении в горячей воде. Подкисленный раствор рутенатов осаждают этиловым спиртом, осадок растворяют в соляной кислоте и выпаривают с азотной кислотой. Для получения нитрозохлорида к нитрозохлоридному добавляют концентрированную серную кислоту и выпаривают при 120°C.

Сульфатный электролит готовят, добавляя к осажденному в этиловом спирте и растворенному в соляной кислоте соединению концентрированную серную кислоту и выпаривая пары сернистого газа. Полученный осадок растворяют в динитрированной воде.

Хлоридный электролит получают в результате электролитического растворения рутения переменным током промышленной частоты (50 Гц) в соляной кислоте при 25—30°C и плотности тока 50 А/дм². К порошку рутения добавляют платиновую проволоку, предварительно изолированную на участке контакта с электролитом. За сутки получают раствор, содержащий 8 г/л рутения.

Известны также щелочные электролиты рутенирования с повышенным (11—38%) катодным выходом по току, содержащие, г/л рутений (в виде нитрозохлорида) 7—10, динатриевую соль этилендиаминитрата уксусной кислоты (трилон Б) 50—70 и едкое кали 140—200. Осаждение проводят при 15—60°C и $J_k=0,5\pm 2$ А/дм².

5.7. ИРИДИЙ

Иридий — серебристо-белый металл с атомной массой 193,1, валентностью 3 и 4, плотностью 22,4 г/см³, температурой плавления 2450°C, удельным электросопротивлением при 0°C 0,095 Ом·м, твердостью 3—8 ГПа. Иридий стоек в минеральных и органических кислотах и слабо растворим в царской водке.

Стандартный потенциал иридия по отношению к его трехвалентным ионам +1,0 В. Газовые покрытия иридием отличаются высокой и высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Иридий применяют для защиты металлов (например, молибдена) от окисления при высоких температурах, а также как износостойкий материал. В перспективе иридий может применяться в условиях высокотемпературного трения [13, 37, 47].

В связи с химической стойкостью и трудностью перевода металлического иридия в растворимые соли применяют эффективный способ приготовления электролитов для осаждения иридия путем растворения металла в кислотах при использовании переменного тока промышленной частоты. Для получения хлоридного электролита иридиевые электроды заweighают в водный раствор соляной кислоты (40 г/л) и насыщают его иридием при 20°C и плотности тока 20—30 А/дм², частотой 50 Гц [47].

Концентрацию солей иридия при растворении его переменным током можно доводить до 40 г/л в пересчете на металл. Иридиевые покрытия толщиной 1—2 мкм получают из электролита, содержащего (г/л) гексахлориридата аммония 6—8, серной кислоты 0,6—0,8, при 18—21°C, $J_k=0,1$ А/дм², pH=1,4÷1,7, выход по току 20—30%, используют платиновые аноды.

Приготовление электролита: в отмеренное количество воды вводят серную кислоту, подогревают раствор до 60—70°C, после чего вводят хлорид аммония малыми порциями при энергичном перемешивании — каждая последующая порция добавляется после полного растворения предыдущей [13, 47].

В сульфаминовом электролите получают осадки иридия толщиной до 25 мкм. Состав электролита (г/л): хлорид иридия четырехвалентный 5—15, сульфаминовая кислота 25—50. Режим электролиза. $t=50\pm 10$ °C, $J_k=0,2\pm 0,6$ А/дм², $J_a=10\pm 20$ А/дм², плотность переменного тока 80—100 А/дм²; аноды — иридиевые или платиновые [13].

Иридиевые покрытия толщиной до 12 мкм можно получить из 30% раствора динитридов. Выва состоит из, % (по массе): 70 NaCN и 30 KCN.

Температура плавления смеси 490°C. Иридий вводят в расплав растворенным при переменном токе. Осаждают иридий при 600—700°C $J_k=1,1\pm 4,3$ А/дм², выход по току ~100% [13].

5.8. ОСМИРОВАНИЕ

Осмий — металл синевато-серого цвета с атомной массой 190,2, валентностью 2, 3, 4, 8, плотностью 22,5 г/см³, температурой плавления 3000°C, удельным электросопротивлением при 0°C 0,095 Ом·м, твердостью 3—8 ГПа. Твердость электролитических осадков может быть значительно выше.

Осмий стоек к действию бескислородных кислот, растворяется в концентрированной азотной кислоте.

Стандартный потенциал осмия по отношению к его двухвалентным ионам +0,7 В, к осмивалентным ионам +0,02 В [20, 37, 47].

У осмия высокая работа выхода электронов, что привело к исполь-

зависимо от него в виде тонкого покрытия в термоэлектронных устройствах. Благодаря своим химическим и физико-механическим свойствам осмиевые покрытия находят применение и в других устройствах радио- и электронной техники.

Толщина осмиевых покрытий обычно колеблется в пределах 1—3 мкм.

Практическое применение осмия в гальванотехнике осложняется из-за высокой летучести и токсичности его окислов [20].

Для электроосаждения осмия применяют как кислые, так и щелочные электролиты. Из кислых электролитов — хлоридные, содержащие г/л осмия (в пересчете на металл) 5—10, соляную кислоту 70—75, хлорид аммония 60—80, при 50—60 °C, $I_a = 0,5 \div 1,0 \text{ А/дм}^2$, используя перасторические (платиновые) аноды.

Притовление кислотного электролита. Осмий анодно растворяется в водном растворе соляной кислоты (35—110 г/л) при $I_a = 10 \div 20 \text{ А/дм}^2$. Осмий можно также растворять в соляной кислоте при переменном токе промышленной (50 Гц) частоты.

Щелочной электролит для осаждения осмия содержит, г/л осмия (в пересчете на металл) 4—20, едкое кали 10—50. Режим электролиза: $t = 30 \div 60^\circ \text{C}$, $I_a = 20 \div 40 \text{ А/дм}^2$, аноды платиновые, скорость осаждения 0,7—1,0 мкм/ч.

Притовление щелочного электролита. Осмий растворяют анодно в водном растворе щелочи. Скорость растворения зависит от концентрации щелочи и осмия в растворе.

Известны также тартрат-триаммонные и сульфат-нитрозильные электролиты для осаждения осмия [20, 31, 47].

Глава 9

ОСАЖДЕНИЕ РЕДКИХ И АМФОТЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

9.1. ИНДИЙ

Индий — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 114,8, валентностью 1 и 3, плотностью 7,3 г/см³, температурой плавления 156 °C и удельным электросопротивлением 0,084 Ом·мм. Индий высокопластичен, твердость его низка (40—80 МПа).

Индий стоек в атмосфере, щелочах, холодных минеральных кислотах, кроме азотной, весьма стоек в минеральных маслах и продуктах их окисления.

Стандартный электродный потенциал индия по отношению к г/о одновалентным ионам — 0,25 В, трехвалентным ионам — 0,34 В.

Индий отличается высокими антифрикционными свойствами, коэффициент сухого трения индия по стали 0,05—0,07 [36, 37, 47].

С учетом особенностей индия его покрытия применяют как антифрикционные для подшипников качения и скольжения, особенно при работе в сочетании с минеральными маслами; для улучшения смазки фильер при волочении алюминия; для повышения отражательной способности зеркал и рефлекторов; для защиты от коррозии в специальных средах, в полупроводниковой технике.

К недостаткам индия, ограничивающим его применение, можно отнести низкую температуру плавления, а также стоимость. Индиевые покрытия заменяются антифрикционными покрытиями, стойкими при ра-

боте в маслах (сплавами индия со свинцом, никелем, цинком, кадмием, серебром, а также в некоторых случаях сплавами свинца с оловом), антикоррозионными покрытиями: сплавами индия с кадмием и цинком. Для нанесения индиевых покрытий применяют цианидные, сульфатные, сульфаматные, тартратные, триаммонные и фторборатные электролиты.

В щелочных растворах в том числе индидных, индий образует неустойчивые соединения. Через непродолжительное время выпадает осадок гидрата индия и нормальная работа электролита нарушается. Стабильность электролита повышается при добавлении глюкозы или декстрозы [13].

Цианидный электролит, содержащий, г/л: индий металлический 30, цианид калия 140—160, едкое кали 30—40, декстрозу 30—40, используют при 18—25 °C, $I_k = 1,5 \div 3 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току — 50 % с нерастворимыми анодами из коррозионностойкой стали или графита [1, 26, 47].

Значительно более стабильны щелочные аммиачно-тартратные электролиты для осаждения индия, содержащие, г/л: сульфат индия 50, тартрат натрия 200—250, сульфат аммония 40, хлорид натрия 60—80 и 25 %-ный раствор аммиака 250 мл/л; pH электролита 9,0—10,5; электроосаждение проводят при 18—25 °C, $I_k = 0,5 \div 2,5 \text{ А/дм}^2$ с индиевыми и графитовыми анодами; катодный выход по току 80—95 % [13].

Весьма надежны и стабильны кислые электролиты, они менее токсичны, с достаточно высокой рассеивающей способностью. В этих электролитах допустимо применение растворимых анодов. Анодный выход по току в кислых электролитах превышает катодный, поэтому для поддержания постоянства концентрации ионов металла в электролите в него наряду с растворимыми индидными анодами зашивают перасторические.

Для электроосаждения индия применяют следующие кислые электролиты и режимы электролиза [1, 13, 26, 33, 37, 47]: сульфатные с pH = 2÷2,7, содержащие, г/л: 1) сульфаты индия 50—70 и натрия 10—15 при 18—25 °C, $I_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$; 2) сульфаты индия 50, натрия 10, аммония 12, желатину 10 при 18—25 °C, $I_k = 3 \text{ А/дм}^2$; фторборатные с pH=2, содержащие, г/л: 1) индий металлический 20—25, борфтористоводородную свободную кислоту 10—20, борную кислоту 5—10, столярный клей 1 при 18—25 °C, $I_k = 2 \div 3 \text{ А/дм}^2$; 2) фторбораты индия 230 и аммония 40—50, борную кислоту 20—30, при 20—30 °C, $I_k = 5 \div 10 \text{ А/дм}^2$; сульфаматные с pH=3,5, содержащий, г/л, сульфаматы индия 105 и натрия 150, сульфамиповую кислоту 26, хлорид натрия 45, триэтанолламин 23, декстрозу 8 при 18—25 °C, $I_k \leq 11 \text{ А/дм}^2$.

Катодный выход по току в сульфатных электролитах индирования зависит от pH, он повышается с повышением pH электролита. При pH < 2,0 он резко падает, при pH > 2,7 образуются рыжые осадки. При оптимальных значениях pH = 2,0÷2,7, катодный выход по току составляет 60—80 %.

Сульфатный электролит индирования может быть притовлен растворением металлического индия в разбавленной серной кислоте (для ускорения реакции его подогревают вплоть до кипения).

Электролит можно также притовить электрохимическим растворением индия в серной кислоте.

Во фторборатном электролите также очень большую роль играет pH (при pH > 2 могут выпадать основные соли индия, при слишком низких значениях pH сужается диапазон плотностей тока, при которых осаждаются высококачественные покрытия). Фторборатные электролиты часто готовят химическим растворением индия в борфтористоводородной кислоте, в которую вводят 1—2 мл 30 %-ного раствора перокси-

ла водорода из расчета на 1 г металла, или электрохимическим разложением индия в борфтористоводородной кислоте при $J_{\text{в}} = 2 \div 5 \text{ А/дм}^2$.

Наибольшим выходом по току характеризуется сульфатный электролит (катодный и анодный выходы по току почти одинаковы и достигают 90%). Для приготовления сульфатных электролитов металлический индий анодно растворяют в растворе сульфаминовой кислоты при $J_{\text{в}} = 10 \div 15 \text{ А/дм}^2$. Затем вводят остальные компоненты.

У покрытий, полученных из сульфатных растворов, внутренние напряжения сравнительно небольшие.

Для осаждения индиевых покрытий большой толщины предложен трилонатный электролит состава, г/л: индий металлический 15, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) 80, сульфат аммония 100, использующийся при $18 \div 25^\circ\text{C}$, $J_{\text{к}} = 4 \div 9 \text{ А/дм}^2$. Кислотность электролита в широком интервале ($\text{pH} = 3 \div 10$) не влияет существенно на электроосаждение индия.

Приготовленные электролиты закладываются в растворении металлического индия в разбавленной (1:4) серой кислоте при нагревании до появления подложечного водного раствора трилона Б и сульфата аммония.

Для осаждения индия на германий и кремний предложены электролиты на основе органических соединений, в основном глицерина. Один из них содержит 50 г хлорида индия, 100 г хлорида аммония на 1 л глицерина; осаждение ведут при очень высоких плотностях тока ($2 \div 5 \text{ А/дм}^2$).

9.2. РЕНИЙ

Рений — серебристо-белый металл с атомной массой 186,2, валентностью 3, 4, 6, 7, плотностью $21,0 \text{ г/см}^3$, с температурой плавления 3170°C , удельным электросопротивлением $0,193 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$. Он пластичен, твердость ренневых покрытий достигает 8 ГПа.

Рений на воздухе не тускнеет, не растворяется при комнатной температуре в соляной, серной и плавиковой кислотах, растворим в азотной кислоте. Стандартный потенциал рения по отношению к его трехвалентным ионам $+0,3 \text{ В}$, а к семивалентным ионам $+0,36 \text{ В}$ [36, 37, 47].

Рениевые покрытия применяют в электротехнике для покрытия термопар, для защиты от коррозии при высоких температурах и в некоторых коррозионных средах. Рений, нанесенный на вольфрам и молибден, предотвращает вторичную эмиссию этих металлов, что весьма существенно в некоторых изделиях электронной техники [13, 31].

Для электроосаждения рения в основном применяют кислые электролиты, составы, г/л, которых и режимы электролиза приведены ниже [13, 26, 37, 47].

сульфатный, содержащий перенат калия 15 и серную кислоту $12 \div 15$, используется при $85 \div 90^\circ\text{C}$, $J_{\text{к}} = 15 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току $15 \div 19\%$;

сульфатноаммонийный, содержащий перенат калия 15 и сульфат аммония 200, используется при 70°C , $J_{\text{к}} = 10 \div 15 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току 40% ;

фторидный, содержащий перенат калия 8 и плавиковую кислоту 25, используется при 80°C , $J_{\text{к}} = 10 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току 40% .

Во всех случаях применяют нерастворимые (платиновые) аноды. Электролиты готовят растворением перената калия в водном растворе соответствующей кислоты или сульфата аммония.

Сульфатный электролит может быть использован для нанесения рения на тугоплавкие металлы.

Рений на бериллий наносят в щелочном электролите состава, г/л: перенат калия 10, лимонная кислота 50, аммиак до $\text{pH} = 8,0$ при $60 \div 65^\circ\text{C}$, $J_{\text{к}} = 20 \text{ А/дм}^2$, выходе по току $5 \div 7\%$ с использованием нерастворимых (платиновых) анодов при скорости осаждения рения $5,5 \div 6,0 \text{ мкм/ч}$ [31, 47].

Толщина плотных осадков рения хорошего качества, которые могут быть получены из известных электролитов, независимо от материала катода, составляет несколько микрометров. Для получения рениевых покрытий значительной толщины рекомендуется многократно наращивать тонкие слои с термобработкой каждого слоя в атмосфере водорода аргона или в вакууме при высоких ($700 \div 1100^\circ\text{C}$) в зависимости от материала подложки) температурах [13].

Черные рениевые покрытия с коэффициентом светопоглощения $93 \div 94\%$ осаждаются из электролита состава, г/л: перената аммония 14, плавиковой кислоты 5, едкого натра 20, тиомочевины 0,01 при $15 \div 25^\circ\text{C}$, катодная плотность тока 50 А/дм^2 ; pH электролита может колебаться в широких пределах (от 3 до 11).

Рений может быть также осажден из оксалатных и фосфатных электролитов и из расплавов солей (например, хлорида и перената калия) [47].

9.3. ГАЛЛИЙ

Галлий — металл светло-серого цвета с атомной массой 69,7, валентностью 2 и 3, плотностью $5,9 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 30°C , удельным электросопротивлением $0,538 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$. Галлий высокопластичен, твердость его колеблется от 300 до 500 МПа.

Галлий весьма устойчив в сухой атмосфере и почти не тускнеет во влажной. Он не растворяется в азотной кислоте, слабо растворим в соляной и серной, хорошо растворим в царской водке, плавиковой кислоте и щелочах.

Стандартный потенциал галлия по отношению к его трехвалентным ионам $-0,53 \text{ В}$, двухвалентным ионам $-0,45 \text{ В}$ [13, 37, 47].

Антифрикционные характеристики галлия очень резко меняются со скоростью работы, когда галлиевое покрытие находится в твердом состоянии при $t < 30^\circ\text{C}$ (коэффициент сухого трения галлия по стали меняется от 0,2 до 0,5). При повышенных температурах галлиевое покрытие служит жидкой смазкой и коэффициент трения в этих случаях падает до очень низких ($\sim 0,01 \div 0,03$) значений [23].

Галлиевые покрытия применяют для повышения отражательной способности специальных оптических устройств, в полупроводниковых приборах для узлов трения, работающих при повышенных температурах в вакууме как жидкая металлическая смазка [13, 23, 47].

Ограничивает применение галлия в узлах трения переход его в твердое состояние при $t < 30^\circ\text{C}$, что вызывает резкое возрастание коэффициента трения.

Для электроосаждения галлия применяют как щелочные, так и кислые электролиты. Ранее применяемые щелочные электролиты готовили растворением металлического галлия в едком натре из расчета 50 г галлия на 1 л электролита и вели электролиз при небольшом избытке щелочи $40 \div 50^\circ\text{C}$ и $J_{\text{к}} = 0,5 \text{ А/дм}^2$ с графитовыми анодами [31].

Галлий на кремний и германий осаждают в плавном электролите, содержащем, г/л: сульфат галлия 18, плавик натрия 84, карбонат натрия 8 — 15, при $18 \div 20^\circ\text{C}$, $J_{\text{к}} = 0,35 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 12$ [13, 31].

К щелочным относятся пирофосфатный электролит состава г/л: хлорид галлия 10 — 13 (в пересчете на металл), пирофосфат калия $700 \div 800$. Режим электролиза $t = 15 \div 25^\circ\text{C}$, $J_{\text{к}} = 0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} =$

$\approx 10,0 \cdot 10^{-5}$; аноды нерастворимые (платиновые). Электролит готовят, добавляя хлорид галлия в подогретый до $60-70^\circ\text{C}$ раствор пиррофосфата калия. Величину pH доводят до требуемой, добавляя едкое кали.

Из кислых электролитов для осаждения галлия применяют сульфатные, хлоридные, фторборатные и сульфаматные. Наиболее распространен электролит на основе сульфаминовой кислоты, содержащий, г/л: хлорид галлия 30–50, сульфаминовую кислоту 100–150. Режим электролиза: $t=25^\circ\text{C}$, $J_k=20 \div 120 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH}=2-2,5$ (доводится аммиаком), аноды нерастворимые (платиновые), скорость осаждения $\leq 7 \text{ мкм/мин}$. При $\text{pH} < 1,5$ и $J_k < 20 \text{ А/дм}^2$ галлий практически не выделяется. В качестве соли галлия в электролите могут использоваться его сульфат и нитрат [31, 47].

9.4. ТАЛЛИЙ

Таллий — металл голубовато серого цвета с атомной массой 204,4, валентностью 1 и 3, плотность $11,85 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 303°C , удельным электросопротивлением $0,18 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$, твердостью 50 МПа. Таллий отличается хорошей ковкостью [36, 47].

В атмосфере на таллий образуется темная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Таллий хорошо растворяется в азотной кислоте, слабо в серной, очень слабо в плавиковой и соляной. В растворах щелочей таллий нерастворим.

Стандартный потенциал таллия по отношению к его одновалентным ионам $-0,336 \text{ В}$, к трехвалентным ионам $+0,71 \text{ В}$. У таллия хорошие антифрикционные свойства, и в сплавах со свинцом, индием, оловом и другими металлами он применим как эффективное антифрикционное покрытие. При сверхнизких (-271°C) температурах таллий является сверхпроводником. Ограничением применения таллия в технике является его токсичность [37, 47].

Таллиевые антифрикционные покрытия могут быть заменены покрытиями из сплавов индия, свинца, олова, серебра.

Электролитически таллий осаждают из кислых (сульфатных, хлоридных, перхлоратных) электролитов.

Сульфатный электролит для осаждения таллия содержит, г/л: сульфат таллия 50–70, клей столярный 1, фенол 0,5. Приливают серную кислоту до $\text{pH} \approx 1$. Электролиз ведут при $15-25^\circ\text{C}$, $J_k=3 \text{ А/дм}^2$, используя нерастворимые (платиновые) аноды [47].

Садки высокого качества толщиной до 20 мкм можно получить из перхлоратного электролита состава, г/л: таллий 30–50 (в пересчете на металл), хлорная кислота (свободная) 10–25, пептон 10, клей столярный 10 при $15-20^\circ\text{C}$, $J_k=0,1-0,5 \text{ А/дм}^2$, используя таллиевые аноды.

Приготовление электролита: металлический таллий растворяют в хлорной кислоте. Катодом служат графит; анодное пространство отделяют от катодного пористой диафрагмой. Для уменьшения пассивирования анодов в раствор вводят пептон 10 г/л. Электролит устойчив [13, 26].

9.5. ВОЛЬФРАМ

Вольфрам — металл белого цвета с атомной массой 183,9, валентностью 2, 4, 5, 6, плотность $19,3 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 3400°C , удельным электросопротивлением $0,055 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$. Вольфрам ковкий металл с твердостью 10–13 ГПа.

В обычных условиях вольфрам практически стоек в соляной, серной, азотной, плавиковой кислотах, царской водке и щелочах. При повышенных температурах в значительной степени корродирует в азотной кис-

лоте и царской водке, слабо — в соляной и азотной кислотах и щелочах. В расплавах щелочей в присутствии окислителей вольфрам интенсивно окисляется.

Стандартный электролитный потенциал вольфрама по отношению к его шестивалентным ионам $-0,09 \text{ В}$.

Вольфрамовые покрытия могут применяться как жаростойкие, антифрикционные при работе изделий в агрессивных средах [37, 47].

Электролитическое выделение вольфрама из водных растворов связано с большими трудностями вследствие его большого сродства к кислороду и низкого перенапряжения выделения водорода на вольфраме. Из водных электролитов можно получить только очень тонкие покрытия, в которых вольфрам, как правило, находится в виде оксидов.

В качестве водного электролита рекомендуется следующий, г/л: карбонат натрия 330, триоксид вольфрама 125, использующийся при 100°C , $J_k=5 \div 10 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} \approx 13$, скорость осаждения $0,1 \text{ мкм/ч}$, аноды нерастворимые (платиновые) [13].

Вольфрамовые покрытия известны в основном при электролизе в расплавах следующих составов, г/л [1, 13, 20, 47].

- 1) вольфрамат кальция 10–30, хлорид кальция 70–90 ($t=1100^\circ\text{C}$, $J_k=20 \div 30 \text{ А/дм}^2$, аноды вольфрамовые);
- 2) вольфрамат натрия 38, вольфрамат лития 32, триоксид вольфрама 30 ($t=900^\circ\text{C}$, $J_k=10 \div 80 \text{ А/дм}^2$, аноды вольфрамовые или платиновые);
- 3) триоксид вольфрама 17, хлорид натрия 34, натрий-лития борат 49 ($t=850-900^\circ\text{C}$, $J_k=1 \div 3 \text{ А/дм}^2$, аноды вольфрамовые).

Из расплава состава 1 после каждого 30 мин электролиза по достижении толщины покрытия 15 мкм детали извлекаются; с них удаляются дендриты, и наращивание слоя вольфрама продолжается.

В расплаве состава 3 процесс ведут в среде азота. Толщина покрытия может достигать 200 мкм.

9.6. МОЛИБДЕН

Молибден — металл серебристо-белого цвета с атомной массой 95,9, валентностью 3, 4, 6, 8, плотностью $10,2 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 2620°C , удельным электросопротивлением $0,052 \text{ Ом}\cdot\text{мм}$. Твердость молибдена может колебаться от 7 до 10 ГПа.

Молибден растворим в азотной кислоте и царской водке при нагревании, устойчив в соляной и серной кислотах.

Стандартный электролитный потенциал молибдена по отношению к его трехвалентным ионам $-0,2 \text{ В}$, к шестивалентным 0.

Молибденовые покрытия могут применяться как антикоррозионные для защиты изделий в некоторых агрессивных средах, а также как антифрикционные при дополнительной обработке сернистыми соединениями [37, 47].

Электролитическое выделение молибдена, так же как и вольфрама из водных растворов затруднено. Тонкие блестящие покрытия молибдена можно получить из электролита, содержащего, г/л: молибдат аммония 10, плавиковую кислоту 25, осаждение проводят при $18-25^\circ\text{C}$ и катодной плотности $J_k=100 \text{ А/дм}^2$ с нерастворимыми анодами из плавленого титана или графита. Толщина покрытий 2–3 мкм. При изменении соотношения компонентов и режима электролиза в электролите могут быть получены черные покрытия. Состав электролита в этом случае, г/л: молибдат аммония 100, плавиковая кислота 10; режим электролиза $t=40^\circ\text{C}$, $J_k=5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} \approx 5$ (корректируется аммиаком).

Молибденовые покрытия можно получить, используя платиновые или графитовые аноды, из водных растворов, содержащих молибденовую кислоту, натриевые, калиевые или аммиачные соли уравновешивающей, пропионовой, борфтористоводородной или фосфорной кислот. Оптимальные значения pH находятся в интервале 5,5–6,8, $t=30-35^{\circ}\text{C}$, $J_k=6-330 \text{ А/дм}^2$.

Покрытия молибдена на меди можно получить из неводного форматного электролита, который содержит 1–5 г молибдата натрия на 100 мл формида. Осаждение проводят при 20–25 $^{\circ}\text{C}$, $J_k=0,04-0,08 \text{ А/дм}^2$ с графитовыми анодами. Добавление в электролит ионов SO_4^{2-} в соотношении с молибденом 1:100 улучшает качество осадков. Процесс ведут при поддержании над поверхностью ванны атмосферы азота.

Для получения покрытий молибдена большой толщины рекомендуется осаждать его из расплава следующего состава, % (по массе): хлорид молибдат калия 25, хлорид калия 37,5, хлорид натрия 37,5, при 600 $^{\circ}\text{C}$; катодная плотность тока $J_k=3 \text{ А/дм}^2$.

Толщина молибденовых покрытий может достигать 500 мкм. Известны составы, где хлорид натрия заменен на хлорид лития [13, 31, 47]

9.7. ТИТАН

Титан — металл стального цвета с атомной массой 47,9, валентностью 2, 3, 4, плотностью 4,5 г/см³, температурой плавления 1720 $^{\circ}\text{C}$, удельным электросопротивлением 0,42 Ом·мм. Твердость титановых покрытий $\leq 3 \text{ ГПа}$.

Титан обладает высокой антикоррозионной стойкостью, особенно при повышенной влажности и в морской воде. Титан слабо взаимодействует с разбавленными кислотами и растворами щелочей, растворяется в концентрированной соляной кислоте и особенно энергично в плавиковой кислоте.

Стандартный потенциал титана по отношению к его двухвалентным ионам —1,63 В, к трехвалентным ионам —1,2 В, к четырехвалентным ионам —1,9 В [37, 37].

Титан в жестких условиях эксплуатации не должен соприкасаться с деталями из углеродистой стали, кадмия, цинка, алюминия и магния ввиду значительной коррозии при этих соприкосновениях.

Беспористые титановые покрытия могут найти широкое применение для защиты от коррозии, однако электролитическое выделение титана связано с большими трудностями из-за высокой склонности его к пассивированию и высокого электроотрицательного потенциала [13, 26, 31].

Для осаждения титана разработаны кислые (хлоридные, фторборатные, сульфаматные, фторидные) и щелочные электролиты. Из большинства этих электролитов удается получить компактные осадки титана на свинцовых, цинковых, алюминиевых катодах (характеризующихся высоким переповерхностным потенциалом) [13].

Фторборатный электролит для осаждения титана, содержащий, г/л: гидроксид титана 100, борфтористоводородную кислоту 250, борную кислоту 100, фторид аммония 50, сточный клей 2, с pH=3–3,4, используется при 20–50 $^{\circ}\text{C}$, $J_k=2-3 \text{ А/дм}^2$, нерастворимых (платиновых или графитовых) анодах [13].

Предложены также хлоридные электролиты, содержащие, г/л: гидроксид титана 100, соляную кислоту 40–50, хлорид аммония 100–120, используемые при pH=4,5–5,0, $t=30-50^{\circ}\text{C}$, $J_k=3-4 \text{ А/дм}^2$, с нерастворимыми (графитовыми или платиновыми) анодами.

Широко используются щелочные электролиты составов, г/л: метатитанат натрия 70, ацетат натрия 30, едкий натр свободный 30 при 20–70 $^{\circ}\text{C}$, катодная плотность тока $J_k=1-5 \text{ А/дм}^2$; 2) гидроксид титана 100, едкое кали 140, гликолевая кислота 25, молочная кислота 30 при 80–90 $^{\circ}\text{C}$, $J_k=27 \text{ А/дм}^2$ [13, 26, 31].

Для осаждения титана из неводных растворов используют салициланилиновые комплексы тетрагидрида титана в смеси этилового эфира с формамидом или раствор хлорида титана в смеси этилового спирта с водой [47].

Мелкокристаллические титановые покрытия большой толщины получают из расплава 15–17 % тетрафторида калия в хлориде натрия в атмосфере аргона при 800–900 $^{\circ}\text{C}$ и $J_k=50-500 \text{ А/дм}^2$.

Применяя промежуточную промывку, можно получить многослойные титановые покрытия толщиной до 200 мкм, беспористые, хорошо сцепляющиеся с основой, достаточно пластичные, стойкие в кислотах и хлориде натрия. Для улучшения качества покрытия рекомендуется использовать пульсирующий ток с перерывами 3 раза в секунду [20, 26].

9.8. БЕРИЛЛИЙ

Бериллий — серебристо-белый металл с атомной массой 9,0, валентностью 2, плотностью 1,85 г/см³, температурой плавления 1285 $^{\circ}\text{C}$, удельным электросопротивлением 0,042 Ом·мм. Твердость бериллиевых покрытий может достигать 4 ГПа. На воздухе поверхность бериллия покрыта оксидной пленкой, предохраняющей металл от коррозии. Бериллий химически стоек при повышенных температурах, растворяется в кислотах и щелочах (в концентрированной азотной кислоте — только при нагревании).

Стандартный потенциал бериллия по отношению к его двухвалентным ионам —1,85 В. Бериллиевые покрытия могут применяться как защитные и защитные в специальных средах. Ограничением применения бериллиевых покрытий являются трудности его осаждения из водных растворов, а также его токсичность.

Бериллий осаждают из расплавов и неводных растворов [13, 36, 37]. Тонкие хрупкие осадки бериллия получают электролизом раствора содержащего 3 М диметилбериллия и 0,9–2,3 М хлорида бериллия, растворенных в этиловом эфире, при $J_k=0,1-0,15 \text{ А/дм}^2$, $U=18-25 \text{ В}$. Покрытие содержит 93–95 % бериллия.

Тонкие осадки чистого бериллия получают из раствора, содержащего 610 г/л диэтилхлоридбериллия в этиловом эфире, при температуре 150 $^{\circ}\text{C}$ и плотности тока 1 А/дм². Необходима проработка токком в течение семи дней.

Бериллиевые покрытия могут быть также получены из расплава содержащего смесь фторида бериллия и фтороксида бериллия с хлоридами щелочных металлов. Температура электролиза 700–800 $^{\circ}\text{C}$, катодная плотность тока 100 А/дм², время 10–20 мин [13, 26, 31].

9.9. ВАНАДИЙ

Ванадий — светло-серый металл с атомной массой 50,9, валентностью 2, 3, 5, плотностью 6,1 г/см³, температурой плавления 1990 $^{\circ}\text{C}$, удельным электросопротивлением 0,248 Ом·мм. Твердость ванадия 2–3 ГПа.

Ванадий химически стоек, но растворяется в азотной и плавиковой кислотах, а в концентрированной серной кислоте при нагревании.

Стандартный потенциал ванадия по отношению к его двухвалентным ионам —1,19 В, к трехвалентным ионам —0,84 В.

Ванадиевые покрытия можно применять для защиты металлов от коррозии в специальных средах [36, 37, 47].

Ванадий толщиной до 3 мкм оказывают из расплава следующего состава, % (по массе): дибромид ванадия 6–8, бромид калия 30–35, хлорид натрия 25–30, хлорид магния 17–21, хлорид лития 12–16 при $t = 500 \pm 100^\circ\text{C}$, $J_k = 0,1 \div 0,5 \text{ А/дм}^2$ в очищенном аргоне с анодами из металлического ванадия [47].

9.10. НИОБИЙ

Ниобий — металл серо-стального цвета с атомной массой 92,9, валентностью 3 и 5, плотностью 8,55 г/см³, температурой плавления 2430 °C, твердостью 0,8–0,9 ГПа, удельным электросопротивлением 0,152 Ом·мм.

Ниобий стоек к окислителям, образует нелетучую защитную пленку. Однако при $t > 500^\circ\text{C}$ он становится хрупким.

Ниобий стоек в соляной, азотной, фосфорной и серной разбавленной кислотах, растворах солей и других агрессивных средах. Не разрушается в большинстве расплавленных металлов. В царской водке и щелочах ниобий становится хрупким.

Стандартный электродный потенциал ниобия по отношению к его трехвалентным ионам — 1,1 В, к пятивалентным — 0,96 В.

Ниобиевые покрытия могут применяться в производстве сверхпроводников, для защиты от коррозии [13, 36, 37, 47].

Из водных известен электролит на основе ниобиевой кислоты, содержащий, г/л: ниобиевую кислоту 15–17, плавиковую кислоту 120–240, фторид аммония 15–20, формальдегид 7–15, использующийся при 40–60 °C, $J_k = 10 \div 20 \text{ А/дм}^2$, выhode по току 0,1 %. При составлении электролита ниобиевую кислоту растворяют в плавиковой, после чего вводят остальные компоненты. Электролит требует предварительной 2-ч проработки. С повышением температуры и плотности тока блестящие покрытия меняют свой цвет от светло-серых до темно-серых.

В последнее время рекомендуются электролиты на основе кислот борфтористоводородной 10–550 г/л и соляной 50–300 г/л с добавками фторидов 10–30 г/л; ниобий вводят методом электрохимического синтеза — испоредственным растворением металла под действием переменного тока больших амплитуд. Растворение ведут при $J = 2,5 \div 14 \text{ А/дм}^2$. Максимальная скорость растворения в области образования растворимых продуктов составляла 2 г/(дм²·ч). После пригтовления электролиты стабилизируют, вводя комплексобразующие добавки ОК-3 и PV-20.

Предпожисны также электролиты на основе органических растворов. Состав одного из них: пентахлорид ниобия 10–15 г/л, бензол 500–600 мл/л, аммиацетат 20–30 мл/л, метанол 300–500 мл/л. Все растворители тщательно осушают, а электролиты дают выстоять. Осаждение проводят при 40–50 °C, $J_k = 0,5 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$, ниобиевых анодах. Рекомендуется соотношение катодной и анодной площадей, равное 1:7. Электролит готовят растворением пентахлорида ниобия в бензоле, затем в раствор добавляют по каплям аммиацетат до полного растворения пентахлорида ниобия, о чем свидетельствует изменение окраски раствора от оранжево-красной до светло-желтой. Последним вводят метанол, после чего электролит обезжелезивают [20, 47].

9.11. ЦИРКОНИЙ

Цирконий — металл темного цвета с атомной массой 91,2, валентностью 4, плотностью 6,45 г/см³, температурой плавления 1850 °C, твердостью 2–3 ГПа, удельным электросопротивлением 0,44 Ом·мм.

Цирконий устойчив на воздухе, в растворах и расплавах щелочей и кислот, кроме концентрированных плавиковой, серной, фосфорной и царской водки.

Стандартный потенциал циркония — 1,53 В. Получение циркониевых покрытий представляет значительный интерес из-за их высоких антикоррозионных свойств [13, 36, 37].

Чистых покрытий цирконием как из водных, так и неводных растворов пока получить не удалось. Можно наносить циркониевые покрытия из расплавов, состоящих из смеси 15–50 % (по массе) двойных солей фторидов щелочного и осаждаемого металлов, 0,25–10 % (по массе) воды остальное — галогенные соли щелочных и щелочноземельных металлов. Электролиз ведут в среде, не содержащей кислорода азота и углерода, при $J_k = 100 \div 500 \text{ А/дм}^2$.

На железо можно нанести циркониевые покрытия из расплава, содержащего (по массе) 60 частей цирконийфторида калия, 12 частей воды и 1800 частей фторида натрия. Электроосаждение проводят в аргоне при 750–800 °C, $J_k = 420 \text{ А/дм}^2$, графитовых анодах. Толщина покрытия после 20 мин электролиза составляет 1,6 мкм [13, 20, 26].

9.12. АЛЮМИНИЙ

Алюминий — серебристо-белый металл с атомной массой 27,0, валентностью 3, плотностью 2,7 г/см³, температурой плавления 660 °C, удельным электросопротивлением 0,028 Ом·мм, твердостью 250–350 МПа. Алюминий высоко пластичен, на воздухе покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Стоек в атмосфере, в газовой среде, содержащей сернистый газ, в минеральных кислотах за исключением соляной, плавиковой и концентрированной серной. В щелочах алюминий интенсивно растворяется.

Стандартный электродный потенциал алюминия — 1,66 В.

Алюминий и алюминиевые покрытия в жестких условиях эксплуатации могут сопротивляться только с алюминием, а окисдированный алюминий — с алюминием, кадмием, цинком и оловом.

Антифрикционные свойства алюминия высоки.

Химическая стойкость алюминия, жаростойкость, способность к декоративной отделке, дешевизна, малая плотность предопределяют его применение в промышленности. Алюминий в перспективе заменит цинк, кошь, оловянные, некоторые антифрикционные покрытия [31, 37, 47].

Ограничением применения алюминиевых покрытий является трудность нанесения их электрохимическим и химическим методами. В перспективе алюминиевые покрытия, наносимые разными методами, в том числе диффузионным и ионно-плазменным, будут вытеснять многие другие покрытия вследствие своих свойств и дешевизны.

Для осаждения алюминия применяют ряд электролитов на основе органических растворителей [1, 26, 31, 47].

Электролит на основе этилового эфира, содержащий: хлорид алюминия 200–300 г, гидрид лития 4–8 г, этиловый эфир 1 л, используют при 15–25 °C, $J_k = 1 \div 4 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току 100 %, скорости осаждения 25 мкм/ч, алюминиевых анодах; электролит на основе формамида, содержащий хлорид алюминия 10–11 г, нитробензол 50–60 г, бензохлорид 20–30 г, формамид 81–82 г, используют при 45–50 °C, $J_k = 8 \div 10 \text{ А/дм}^2$, катодном выходе по току 70 %, алюминиевых анодах.

Электролит на основе кислоты, содержащий: безводный бромид алюминия 70–80 г, газообразный бромид водорода 10–15 г, парафин 15–20 г, кислот 1 л, используют при 15–25 °C, $J_k = 1 \text{ А/дм}^2$, катодном

выходе по току 70 %, скорости осаждения 9—10 мкм/ч, анодах из алюминия или из стали 12Х18Н9Т.

Приготовление электролитов. Приготовление электролита на основе этилового эфира заключается во введении в него растворов хлорида алюминия и гидрида лития или лития-алюминия. Корректирование электролита заключается в периодических добавках гидрида лития.

Электролит на основе формамида получают, медленно добавляя хлорид алюминия формамид с последующим введением остальных составляющих. Все компоненты должны быть тщательно очищены. Корректирование электролита и электролиз ведут в среде сухого азота для азотирования.

При составлении электролита на основе ксилола в него засыпают порошок железа и пропускают пары брома, которые, взаимодействуя с ксилолом и железом, образуют бромид водорода, растворяющийся в ксилоле. Парафин — добавка, способствующая образованию мелкокристаллических осадков, также растворяется в ксилоле. Электролит прорабатывается с алюминиевыми анодами в течение 1—2 ч при $J_k = -1 \div -2$ А/дм².

Покрывают алюминий наносит также из расплава, представляющих, как правило, композицию хлоридов алюминия и натрия с молекулярным соотношением 1:1, 3:2, 2:1. Температура при осаждении должна быть на 30—40 °С выше температуры плавления расплава. Обычно она колеблется от 175 до 250 °С. Катодная плотность тока 0,2—0,5 А/дм². Введение в расплав фторидов и нитридов позволяет осаждать алюминий на ленту или проволоку, движущуюся со скоростью 2—5 м/с, при плотности тока 20—50 А/дм².

Оригинальный электролит для нанесения алюминиевых покрытий разработан в МХТИ им. Менделеева. Он состоит из смеси хлоридов алюминия, 58 % (по массе) и тетраэтиламмония 42 % (по массе). В процессе реакции температура смеси поднимается до 100—110 °С, смесь переходит из твердого в жидкое состояние и используется в качестве электролита. Рабочая температура осаждения алюминия 50—70 °С, $J_k = 100 \div 150$ А/дм². Анодами служат алюминий [47].

9.13. ТЕЛЛУР

Теллур — серебристо-серый металл с атомной массой 127,6, валентностью 2, 4, плотностью 6,25 г/см³, температурой плавления 450 °С, твердостью 1,1—1,2 ГПа, удельным электросопротивлением 5,27 Ом·мм.

Стандартный электродный потенциал теллура по отношению к его двувалентному иону +0,4 В, к четырехвалентному иону +0,57 В [13, 36, 37].

Для электроосаждения теллура применяют как кислые, так и щелочные электролиты. Кислый электролит, содержащий, г/л: диоксид теллура 300, плавиковую кислоту 500, серную кислоту 200, используется при 20—30 °С, $J_k = 1,5 \div 3,0$ А/дм². Щелочной электролит для осаждения теллура содержит едкий натр и сульфиды; анодами служат пластины из хромоникелевой стали [13, 31].

9.14. СЕЛЕН

Селен — металл черного цвета с атомной массой 79, валентностью 2, 4, плотностью 4,8 г/см³, температурой плавления 217 °С, удельным электросопротивлением 0,12 Ом·мм при 0 °С. Твердость селеновых покрытий 3—3,5 ГПа.

Стандартный электродный потенциал селена по отношению к его двувалентному иону —0,92 В, четырехвалентному +0,85 В [13, 36, 37].

Применение селена в промышленности обусловлено главным образом его полупроводниковыми свойствами.

Для электроосаждения селеновых покрытий толщиной до 30 мкм применяют электролит с pH=8÷8,8, содержащий диоксид селена 350 г/л и смачивающие добавки, при 20—40 °С, $J_k = 0,05 \div 0,2$ А/дм² [13].

9.15. ВИСМУТ

Висмут — серебристо-белый металл с атомной массой 209, валентностью 3, плотностью 9,9, температурой плавления 271 °С, удельным электросопротивлением 1,01 Ом·мм. Твердость висмутовых покрытий 1,3—1,4 ГПа.

Висмут не реагирует с водой, окисляется на воздухе, образуя темную пленку, не растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах; легко растворяется в азотной кислоте. Стандартный электродный потенциал висмута по отношению к его трехвалентному иону +0,2 В. Покрытия висмутом применяют как антикоррозионные, для защиты от коррозии, для создания электрических контактов на полупроводниках. Висмутовые покрытия толщиной 5 мкм уже могут защищать сталь от коррозии в обычной атмосфере. Применение висмутовых покрытий ограничено низкой температурой его плавления [36, 37, 47].

Для электроосаждения висмута (при 18—25 °С) используют перхлоратные, фторборатные, фенолсульфоновые, азотно-, солинокислые, креатинфторидные, пиррофосфатные электролиты [26, 31, 47].

Для нанесения защитных покрытий на стальные изделия рекомендуют электролит, содержащий, г/л: двухвалентный висмутат натрия 20—100 г/л, соляную кислоту (плотностью 1,19) 85—300 м/л, столярный клей 2 г/л, при $J_k = 0,5 \div 2,7$ А/дм², выходе по току 97—100 %.

Для нанесения антикоррозионных покрытий на свинец рекомендуют электролит, содержащий, г/л: нитрат висмута 75, глицерин 125, едкое кали 65, винную кислоту 30, при $J_k = 0,3 \div 0,5$ А/дм², выходе по току 100 %.

Для получения плотных серебристых покрытий на меди используют электролит, содержащий, г/л: фторборат висмута 380, борфтористоводородную кислоту 90, при $J_k = 0,1 \div 1,6$ А/дм².

Для осаждения полублестящих покрытий применяют электролит, содержащий, г/л: нитрат висмута 16—20, нитрат аммония 20—25, трилон Б 150—170, столярный клей 2,5—3,0, при $J_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм², выходе по току 25 %.

Используют также электролит, содержащий: хлорид висмута 15—50 г/л, пиррофосфат калия 200—220 г/л, соляную кислоту (плотностью 1,19) 90—100 м/л, трилон Б 150—180 г/л, декстрин 5—10 г/л, при $J_k = 0,5 \div 1,0$ А/дм².

9.16. СУРЬМА

Сурьма — серебристо-белый металл с атомной массой 121,8, валентностью 3 и 5, плотностью 6,7 г/см³, температурой плавления 630 °С, удельным электросопротивлением 0,386 Ом·мм, твердостью 1,1—1,2 ГПа. Сурьма очень хрупкая, с низкой прочностью на разрыв. Она не реагирует с водой, устойчива в атмосфере, морской воде, растворах многих кислот, щелочей, солей. В соевых растворах и при высокой влажности сурьмяные покрытия не уступают никелевым. Они темнеют при контакте с окисляющими веществами, не тускнеют в сухом воздухе и не содержат следов прикосновения. Стандартный электродный потенциал сурьмы по отношению к ее трехвалентному иону +0,24 В [36, 37, 47].

Покртия сурьмой могут заменять оловянные при изготовлении печатных схем для обеспечения паяемости, в качестве защитных в условиях высокой влажности морской атмосферы и др.

Для осаждения сурьмы предложен ряд электролитов: сульфатные, хлоридные, сульфатно-хлоридные, фторборатные, аммиачные, цитратные, тартаратные и др. [1, 26, 31, 47].

Так, например, один из электролитов, содержащий сурьмянистый ангидрид 50–60 г/л, 50%-ную глюконовую кислоту 100 мл/л, лимонную кислоту 190 г/л, пират калия 145 г/л, с pH=3,5–3,7, используют при 50–70°C, $J_k = 1 \text{ А/дм}^2$.

Другой, содержащий, г/л трифторид сурьмы 130–175, лимонную кислоту 190, гидроксид аммония 12–15, пятиводный пират висмута 1,2–1,5, тиомочевину 0,05 используют при 18–25°C, $J_k = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$.

Еще один электролит, содержащий: сурьмяновисмоксидный калий 50–70 г/л, виннокислый калий 3–5 г/л, соляную кислоту (плотностью 1,19) 3–5 мл/л, формалин 0,5–1,0 мл/л, с pH=1,7–1,9, используют при 18–25°C, $J_k = 0,5 \div 1,0 \text{ А/дм}^2$.

9.17. МАРГАНЕЦ

Марганец — серый с розоватым оттенком металл с атомной массой 54,9, валентностью 2, 4, 6, 7, плотностью 7,3 г/см³, температурой плавления 1247°C, удельным электросопротивлением 1,85 Ом мм. Твердость марганцевых покрытий может достигать 7 ГПа.

Марганец легко растворим в кислотах, стоек в атмосфере, особенно после дополнительного хромирования или фосфатирования. Стандартный электродный потенциал марганца по отношению к его двухвалентным ионам —1,18 В.

Марганец электрохимически защищает стальные изделия от коррозии, износостоек, поэтому марганцевые покрытия можно применять как защитные и специальные. Толщина марганцевых покрытий может достигать 1,5 мм [31, 37, 47].

Электролиты для осаждения марганца представлены в табл. 81.

Первый сульфатный электролит готовят, растворяя в воде сульфаты марганца и аммония. Электросоосаждение проводят без диафрагмы. Аноды перед процессом анодно полируют сначала в разбавленной серной кислоте, а затем в электролите марганцевания. Очистка раствора заключается в добавлении сульфата алюминия 1–3 г/л с подщелачиванием аммиаком и фильтрацией выпавшего осадка. При плотности тока до 20 А/дм² осаждают г/л, блестящие покрытия.

При добавлении селенистой кислоты (второй сульфатный электролит) резко (до 90%) повышается выход по току. Плотность тока может достигать 15 А/дм², но при ее снижении уменьшается дендритообразование.

При составлении сульфатно-осалатного электролита для поддержания его pH и состава на дно ванны засыпают мелко измельченный металлический марганец. Вместо селенистой кислоты можно вводить 0,5–5,0 г/л селената аммония, что позволяет осажждать блестящие покрытия и доводить их толщину до 1,5 мм [31].

Аноды при осаждении марганца из всех трех периселеничных электролитов помещаются в чехлы из хлопчатобумажной ткани.

В сульфатно-фторидный электролит вводят 30%-ный пероксид водорода. Цвет электролита бледно-розовый. При плотности тока 10 А/дм² выход по току 65–67%, покрытия пластичные матовые с микротвердостью 0,9–1,0 ГПа, при плотности тока 50 А/дм² выход по току 45–47%, покрытия более блестящие с микротвердостью до 6,5 ГПа.

ТАБЛИЦА 81

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ МАРГАНЦА ПРИ 15–25°C [36, 31, 47]

Электролиты	(NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	MnSO ₄ , г/л	H ₂ SO ₄ , г/л	pH	J_k , А/дм²	Выход по току, %	Материал анода
Сульфатный							
1 и	75–100	100–250	—	7,0–7,8	10–30	50	Сплав, снижающий с сербром (3%)
2 и	125–150	200–250	0,1–0,2	7,5–8,5	4–5	80–90	
Сульфатно-осалатный	140–150	180–250	0,1–0,2	6–7	≤15	90–94	Графит или платина
Сульфатно-фторидный	130	180	10–15	3–4	≤50	45–47	Платина
Черного м. при инверсии	—	40	2–6	3	25–100	70	Селен
Формирующий	—	—	0,1	7,5	2–5	60	—

* Содержит 40 г/л плавиковую кислоту 11–20, моющее средство «Доместос» 0,3–0,5.

** Содержит 40 г/л плавиковую кислоту 15 г/л.

*** Содержит 40 г/л плавиковую кислоту, 2–6 мл/л.

**** Содержит 40 г/л плавиковую кислоту, 2–6 мл/л, формальдегид 50 и марганца 33–55.

Микротвердость черных марганцевых покрытий составляет от 5 до 6,5 ГПа.

Фосфатирование марганцевых покрытий увеличивает их стойкость в десятки раз [47].

9.18. ГЕРМАНИЙ

Германий — светло-серый металл с атомной массой 72,6, валентностью 2, 4, плотностью 5,3 г/см³, температурой плавления 936°C, удельным электросопротивлением 0,6 Ом·мм при 25°C.

Германий отличается высокой химической стойкостью и растворяется только в царской водке, азотной и крепкой серной кислотах.

Стандартный потенциал германия по отношению к его двухвалентным ионам равен нулю.

Применение германия в гальванотехнике представляет интерес не только из-за его высокой химической стойкости, но главным образом из-за полупроводниковых свойств [13, 36, 37, 47].

Выделение германия электролитом из водных растворов затруднено вследствие очень низкого перенапряжения водорода на металле. Поэтому из водных растворов осаждают покрытия очень малой толщины.

Блестящие осадки германия на меди можно получить из электролита, содержащего, г/л: диоксида германия 2,6, едкое кали 170.

Применяется также электролит, содержащий, г/л: сульфат германия 20, едкое кали 40, сульфит натрия 12, с pH=7,5–8,5 при 30°C, $J = 2,5$ А/дм².

Помимо щелочных и сульфитных электролитов, предложены щелочные и кремнефтористоводородные [13, 37, 47].

Для получения германиевых покрытий значительной толщины применяют неводные электролиты, представляющие 5–7 %-ные растворы тетраоксида германия в этиленгликоле. При 60–100°C и $J_K = 10$ –20 А/дм² выход германия по току составил 2 %. Продолжительность нанесения осадков толщиной ~20 мкм составляет 7–9 ч. Используются графитовые аноды. Стабильность электролита повышается, если анодное пространство отделить пористой диафрагмой [13, 31].

9.19. МЫШЬЯК

Мышьяк — светло-серый металл с атомной массой 74,9, валентностью 3, 5, плотностью 5,7 г/см³, температурой плавления 814°C; на воздухе мышьяк возгорается на пламя.

Мышьяк перастерим в соляной кислоте, концентрированной серной и азотной кислоты растворяют мышьяк с образованием мышьяковистой кислоты.

Стандартный электролитический потенциал мышьяка по отношению к его трехвалентным ионам +0,3 В [31, 37, 47].

Покрытия мышьяком применяются для декоративной отделки цветных металлов под старое серебро и в полупроводниковой технике (покрытия отличаются хорошей адгезией с германием и кремнием).

Применение покрытий мышьяком ограничено вследствие ядовитости его соединений.

Электролиты для осаждения мышьяка готовят на основе мышьяковистого ангидрида. Применяются виннокислые и цианидные электролиты.

Виннокислый электролит, содержащий, г/л: мышьяковистый ангидрид 80–100, едкий натр 100–120, сегнетову соль 60–100 с pH=8, не используется при 15–25°C, $J_K = 1$ –2 А/дм², катодном выходе по току ~100 %. Аноды платиновые или графитовые. Корректируют электро-

лит, вводя добавки мышьяковистого ангидрида для компенсации металла, израсходованного на осаждение. Электролит обладает высокой рессивающей способностью. Осадки блестящие темно-серые с хорошей адгезией к металлам и полупроводникам [31, 47].

Гладкие покрытия толщиной до 50 мкм с высокой прочностью сцепления с основой получают из электролита, содержащего метаразенат калия 1 М (в пересчете на элементарный мышьяк) при 20°C, $J_K = 1$ –2 А/дм², pH=8 с использованием платиновых анодов.

Составляя электролит, элементарный мышьяк растворяют в химически чистой серной кислоте при нагревании до 200°C. Полученный осадок триоксида мышьяка выделит и затем растворяют в водном растворе химически чистого едкого кали [47].

Для окрашивания меди, латуни, бронзы и серебра под старое серебро применяют электролиты, приведенные в табл. 82. В этих электролитах осаждаются черные покрытия, хорошо сцепленные с основой [26].

ТАБЛИЦА 82
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ
(ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ) МЫШЬЯКА В ДЕКОРАТИВНЫХ ЦЕЛЯХ

Электро- лит	As ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	NaCN	KCN	NaOH	J_K , А/дм ²	Материал анодов
1	100	30	—	10	—	0,4	Графит
2	120	—	3,7	—	120	0,3–2,2	Сталь

Глава 10

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

10.1. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Большое распространение в промышленности нашли латуни (сплавы меди с цинком), бронзы (сплавы меди с оловом, свинцом и другими металлами), в меньшей степени специальные сплавы меди коррозионно-стойкие (с никелем) и антифрикционные (с кадмием, иридием, сурьмой).

10.1.1. Медноцинковые сплавы (латуни)

Применяются три вида покрытий сплавами меди с цинком: томпак (>80 % Cu), желтая (с содержанием меди 55–70 %) и белая (5–25 % Cu) латуни.

Цвета латунных покрытий — от розового (томпак) до серо-зеленого или золотистого (желтые латуни) и белого с синевой (белая латунь).

Наиболее распространены желтые латуни, содержащие 60–70 % меди. Покрытия этими сплавами применяют для повышения прочности сцепления стальных изделий с резной (при этом толщина покрытия может быть незначительной — 2 мкм, покрытие не полируется), в качестве подслоя при декоративном хромировании вместо никелевых покрытий для изделий, эксплуатирующихся в умеренных условиях, как защитно-декоративные при отделке стальных, алюминиевых, цинковых изделий.

ТАБЛИЦА 63
ЭЛЕКТРОЛИТЫ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИОЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ (С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАТУННЫХ АНОДОВ)

Электро-лит	CuCN г/л	Zn(CN) ₂ г/л	CuSO ₄ ·5H ₂ O г/л	ZnSO ₄ ·7H ₂ O г/л	KCN (общ.), г/л	K ₂ CO ₃ г/л	NH ₄ OH (25% раба) мл/л	NaOH г/л	pH	t, °C	$j_{\text{кат}}$ А/дм ²	Cu, % (в сплаве)
1	26—40	9—12	—	—	45—120	≤30	1—3	—	10—11,5	25—45	0,3—1,0	70
2	75—105	4,5—14	—	—	—	—	—	45—75	—	75—95	2,5—5,5	75—80
3	15—20	80—85	—	—	45—120	10—30	1—3	—	10—11,5	25—45	0,3—1,0	10—20
4	—	—	1—2	0,8—1,5	—	—	—	—	8—9,4	18—25	0,3—1,0	65—70
5	—	—	1	60	—	—	—	—	—	18—25	0,5—0,9	67—72
6	—	—	20—25	40—45	—	—	—	—	8—8,3	20—25	0,5—1,4	65—75
7	—	—	40—55	35—55	—	—	—	80—100	—	45—50	1,0—1,5	70
8	—	—	25—35	—	—	—	—	—	1,1—2,0	18—25	1,0—2,5	90—95

Примечание. Электролит 2 содержит цианид натрия 90—135 г/л; электролит 4 — пирофосфат натрия 50—60 г/л, карбонат натрия 10—30 г/л, шавелевую ≤10 г/л и борную ≤8 г/л кислоты; электролит 5 — пирофосфат калия 300 г/л, сульфосалицилат натрия 0,60 г/л, гидрофосфат калия 20 г/л; электролит 6 — сульфат аммония 40—45 г/л, этилендиамин (в расчете на 100 %) 30 г/л, желатин 100—200 г/л, гидрофосфат аммония 25—50 г/л; электролит 7 — монофосфат цинка 35—45 г/л, фосфорную кислоту 100—200 г/л, гидрофосфат аммония 25—50 г/л; электролит 8 — монофосфат цинка 35—45 г/л, фосфорную кислоту 100—200 г/л.

ТАБЛИЦА 64

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ РАБОТЫ ВАНН ЛАТУНИРОВАНИЯ
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Скорость осаждения сплава низкая, бурное газовыделение, аноды чистые	Низкое содержание металла в электролите, избыток цианидов	Добавить соли металлов
Покрытие красного или блекло-красного цвета	Велика плотность тока Избыток свободного цианида Нормальное содержание цианидов, избыток карбонатов Низкая температура электролита Загрязнение электролита хлоридами Большая скорость вращения барабана	Уменьшить плотность тока Добавить соли металлов Разбавить электролит и добавить соли металлов Подогреть электролит до 25 °C Разбавить электролит и добавить соли металлов Снизить скорость вращения барабана
Вздутие покрытия, белый налет на анодах	Избыточное содержание карбонатов Наводороживание деталей	Разбавить электролит и добавить соли металлов Уменьшить плотность тока или добавить соли металлов
Почернение покрытия после сушки	Пассивирование деталей Повышенная плотность тока Детали плохо промыты и высушены	Протравить детали перед латунированием в слабом растворе азотной кислоты Уменьшить плотность тока Быстрее и тщательнее промывать и сушить детали
Почернение покрытия в электролите	Избыточное содержание свободного цианида	Добавить соли металлов
Пятнистость покрытия	Мало карбонатов Низкая плотность тока	Добавить в электролит карбонаты Увеличить плотность тока
Цвет покрытия неоднородный на изделии сложной конфигурации	Малое межэлектродное расстояние	Увеличить межэлектродное расстояние до 30 см и более

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрывание на одних участках желтое, на других красное	Мало цианидов Недостаточно аммиака	Добавить цианиды натрия или калия Добавить аммиак 0,2 мл/л
Белый осадок на аноде	Мало цианидов Избыток карбонатов	Добавить цианиды калия или натрия Известки электролит и добавить соли металлов

Твердость покрытий от 1,8 до 2,2 ГПа

Покрывают белой латунью применяют взамен никелевых при защитно-декоративной отделке деталей малоответственного назначения, в качестве подслоя при хромировании, а также как коррозионностойкое и в достаточной мере износостойкое (твердость таких покрытий достигает 2,8 ГПа). Покрытия томпаком (красной латунью) твердостью 1,4—1,5 ГПа применяют для декоративной отделки машиноизделий.

Для электрохимического нанесения сплавов меди с цинком применяют как цианидные, так и бесцианидные электролиты. Составы электролитов приведены в табл. 83 [6, 12, 81].

Электролит 1 используют для осаждения желтой латуни. Аноды — пластины из латуни Л62 и Л68. При введении в электролит сегнетовой соли можно интенсифицировать процесс (при содержании сегнетовой соли 60 г/л катодную плотность тока можно довести до 2 А/дм²). Электролит 2 скоростной. Применение его сопряжено с использованием анодов с содержанием меди ~75 %. Электролит 3 используют для осаждения белой латуни. Электролит 4 (нетоксичный пирофосфатный) — для осаждения желтой латуни в стационарных условиях. Электролит 5 (нетоксичный пирофосфатносульфосалицилатный) для нанесения декоративных латунных покрытий в ваннах барабанного типа. Электролит 6 этилендиаминный. Покрытия из него очень эффективны при обеспечении прочного сцепления стали с резиной. Введя в этот электролит сульфат кадмия 2 г/л и дисульфосафалиновую кислоту 1 г/л можно получать блестящие латунные осадки толщиной 15—20 мкм. Электролит 7 тартратный нетоксичный. При работе с ним необходимо интенсивное воздушное перемешивание.

Электролит 8 используют для осаждения красной латуни (томпака). Основные нарушения в работе наиболее распространенных в промышленности цианидных ванн латунирования и способы их устранения приведены в табл. 84 [11, 12].

В промышленности латунные покрытия наносят также гальваническим способом: стальные детали, предварительно никелированные на толщину 2—3 мкм, медят в стандартном сульфатном электролите, а затем в сульфатном электролите цинкования. При этом слой цинка вдвое толще медного. После нанесения покрытий детали термообработывают при 350—400 °С до получения нужного оттенка [44].

Удаляют недоброкачественные латунные покрытия со стальных деталей в следующих растворах.

1) цианид натрия 90 г/л, едкий натр 15 г/л (процесс идет на аноде

при комнатной температуре и напряжении 6 В, катоды стальные; для снятия покрытий большой толщины рекомендуется применять напряжение 2 В во избежание точечного растравливания металла);

2) нитрат натрия 180 г/л (процесс идет на аноде при комнатной температуре и $J_{\text{к}} = 2$ А/дм²);

3) хромовый ангидрид 500 г/л, серная кислота 50 г/л;

4) персульфат аммония 75 г, аммиак (25 %-ный) 335 мл, вода 665 мл [1].

10.1.2. Меднооловянные сплавы

Цвет меднооловянных сплавов (бронз), содержащих 2—3 % олова, близок к цвету меди, при 10—20 % олова цвет сплава золотисто-желтый, при содержании олова >35 % — серебристо-белый. В промышленности наносят бронзовые покрытия с 10—20 и 40—45 % олова (желтая и белая бронза).

Покрытия сплавом, содержащим 10—20 % олова, хорошо защищают стальные детали от коррозии в пресной воде при 90—100 °С, обладают хорошими антифрикционными свойствами, пластичностью, высокими декоративными свойствами.

Покрытия высокооловянистыми, содержащими >40 % олова, сплавами красивы, менее пористы, чем никелевые покрытия, износостойки в некоторых условиях. Покрытия высокооловянистыми сплавами значительно повышают контактную выносливость сталей [11, 12, 20, 31].

Низкооловянистые сплавы на основе меди (желтую бронзу) применяют в качестве подслоя вместо никеля и меди при защитно-декоративном хромировании; как защитные покрытия при работе стальных изделий в холодной и кипящей водопроводной воде, для местной защиты стальных деталей при азотировании; для покрытий складных подшипников; как заменитель серебра при пайке; для декоративной отделки разных изделий (фурнитуры, электроарматуры и т. п.).

Высокооловянистые сплавы на основе меди (белую бронзу) применяют для декоративной отделки металлоизделий вместо никеля и серебра; для покрытия электрических контактов, особенно работающих во влажной атмосфере и атмосфере, содержащей сернистые соединения; как износостойкое покрытие подшипников, работающих при высоких скоростях в вакууме; для покрытия рефлекторов (коэффициент отражения белой бронзы выше, чем блестящего никеля, и приближается к коэффициенту отражения родия).

Твердость меднооловянных покрытий колеблется от 1,7 до 2,5 ГПа для желтой бронзы и от 3,0 до 6,0 ГПа для белой бронзы. Наименьшая твердость у осадков, содержащих 30—35 % олова [11, 12, 31].

Для электрохимического осаждения медно оловянных сплавов предложено большое количество электролитов, однако наиболее приемы в промышленности получили стандартные цианидные. Ниже приведены электролиты для нанесения сплавов меди с оловом [12, 20, 31].

Электролит 1, содержащий, г/л: медь 15—18, олово 23—28, цианид калия 26—28, едкий натр 95—100, применяют при 65 °С, $J_{\text{к}} = 2$ —3 А/дм² для нанесения покрытий на детали, работающие в воде. Электролит 2, содержащий, г/л: медь 25—30, олово 25—30, цианид натрия 15—20, едкий натр 7—10, применяют при 40—60 °С, $J_{\text{к}} = 0,3$ —0,5 А/дм² для нанесения желтой бронзы, используя стабильно работающие бронзовые аноды.

Электролит 3, содержащий, г/л: сульфат меди 30—35, сульфат олова 35—40, феносульфоновую кислоту 70—80, применяют при 20 °С, $J_{\text{к}} = 0,5$ —1,0 А/дм² для защиты стали от насыщения азотом и действия горячей воды.

Электролит 4, содержащий, г/л: хлорид меди 30—40, тетрагидрохлорид олова 100—120, едкий натр 15—20, карбонат калия 20—25, гексаамина-но-(11)феррат калия 180—200, применяют при 50—60°C, $J_k=0,5-1,0$ А/дм² с тем же же целями, что и электролит 3.

Электролит 5, содержащий: фторборат меди 15—20 и олова 35—50 г/л, борфтористоводородную кислоту (общую) 120—140 мл/л, резорцин или ортокрезол 10 г/л, «Прогресс» 1—2 мл/л, применяют при 18—25°C, $J_k=0,5-1,0$ А/дм² для нанесения белой бронзы для декоративной отделки и как антифрикционное покрытие, повышающее контактную выносливость стали, особенно при осаждении на подложку никеля и меди.

Электролит 6, содержащий, г/л: сульфат меди 20—30, хлорид олова 3—5, триполифосфат натрия 180—200, отличающийся дешевой и недефицитностью компонентов, применяют при 18—25°C, $J_k=0,5-1,0$ А/дм² для нанесения желтой бронзы.

Электролит 7, содержащий, г/л: хлорид олова 22—25, фторид меди 9—10, пирофосфат калия 350, желатин 0,2—0,4, применяют при $J_k=1-2$ А/дм² для декоративной отделки.

Электролит 8, содержащий, г/л: сульфат меди 152, хлорид олова 81, триполифосфат натрия 180—200, отличающийся неокислительностью и недефицитностью компонентов, применяют при 18—25°C, $J_k=0,5-1,0$ А/дм² для нанесения белой бронзы.

Основные нарушения работы наиболее распространенных в промышленности ванн бронзирования и способы их устранения приведены в табл. 85.

Недоброкачественные бронзовые покрытия удаляют, периодически погружая детали в концентрированную азотную кислоту и раствор для оксидирования стали с промежуточной промывкой.

Сплавы меди с цинком и оловом

Эти тройные сплавы цвета от серебристо-стального до золотистого характеризуются повышенной твердостью, износостойкостью, паяемостью. Эти сплавы применяют для защиты от коррозии резьбовых и тонких деталей. Покрытия золотистого цвета (в частности, для имитации золотых изделий) получают из электролита состава, г/л: цианид меди 20, оксид цинка 6, станиат натрия 2,5, цианид натрия 50, карбонат натрия 7,5 при 20—25°C, pH=12,7÷13,1, $J_k=2,5-5,0$ А/дм², используя аноды из сплава меди с оловом. Применение импульсного или реверсивного тока улучшает качество покрытий [12].

Медноспинцевые сплавы

Сплавы меди со свинцом характеризуются хорошими антифрикционными свойствами. Для других целей они практически не применяются. Твердость таких покрытий колеблется от 1,4 до 2,0 ГПа. Для электроосаждения сплавов меди и свинца используют, главным образом, цианидные и нитратные электролиты. Лучшие по качеству покрытия осаждают из цианидно-тарtratных электролитов, содержащих, г/л: цианид меди 150, ацетат свинца 75, цианид натрия 150, едкий натр 40, септету соль 200, при 40°C, $J_k=3$ А/дм². В осаждении сплаве содержится 28—30 % свинца.

Экспуатация нитратного электролита более проста, но осадки из него худшего качества. Электроосаждение из электролита состава, г/л: нитрат меди 10—12, нитрат свинца 100—300, нитрат калия 50, азотная кислота 4—5 проводят при $J_k=0,75-1,0$ А/дм². Сплавы меди со свинцом получают также из перхлоратных, фторборатных, пирофосфатных и щелочно-глицератных электролитов [12].

ТАБЛИЦА 85
ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ РАБОТЫ ВАНН ЦИАНИДНОГО БРОНЗИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Покрытие шероховатое с дендритами, серого цвета	Присутствие двухвалентного олова в электролите	Проработать электролит при высокой анодной плотности тока
Покрытия желтой бронзой приобретают розовый цвет и становятся матовыми	Понижение температуры	Повысить температуру
	Повышение концентрации щелочи	Проработать электролит при высокой анодной плотности тока
	Уменьшение концентрации цианида	Добавить цианид
	Повышение содержания меди	Добавить станиат
Пассивация анодов	Низкая концентрация едкого натра	Добавить едкий натр
	Высокая анодная плотность тока	Снизить анодную плотность тока
Снижение катодного выхода по току	Снижение температуры электролита	Повысить температуру электролита
	Высокая катодная плотность тока	Снизить плотность тока
	Высокая концентрация цианида	Откорректировать электролит

Сплавы меди с никелем и кобальтом

Медноникелевые сплавы с высоким содержанием никеля (типа монель-металл) и пониженным содержанием никеля (типа мельхиор) применяют как защитные и защитно-декоративные. Эти сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью во влажной атмосфере. Для электроосаждения сплавов меди с никелем (60—70 и 20 %) применяют пирофосфатные электролиты, содержащие соответственно, г/л: никель 100 и 60—70, медь 6—7 и 30—35, пирофосфат калия по 65—70, септету соль по 25—30, при 60°C, pH=9,2÷9,6, $J_k=0,5-1,0$ и $1,5-2,0$ А/дм² [11, 12].

Приготовляя электролит, к насыщенному раствору пирофосфата калия постепенно добавляют при перемешивании раствор сульфатов меди и никели. При введении депассиватора — септетовой соли и равенстве катодной и анодной поверхностей, анодный выход по току составляет 100 %.

Для электроосаждения слабомагнитных сплавов меди с кобальтом, содержащих 55—89 % кобальта и применяемых в приборах измерительной техники, используют электролит состава (г/л): кобальт 10, медь 0,1, пирофосфат калия 320—360 при 18—25°C, pH=8,5÷9,0, $J_k=1,0-1,5$ А/дм². В этом процессе применяют медные аноды, электролит корректируют введением пирофосфата кобальта [12].

Эти сплавы обладают хорошими антифрикционными свойствами и могут быть использованы в качестве декоративных.

Для осаждения сплавов меди с кадмием при 18–25 °С используют электролиты составов, г/л: цианид меди 22–30, цианид кадмия 3–4, цианид натрия (свободный) 7–8 при $I_k = 0,2 \pm 1,0$ А/дм², сульфат меди 85–90, сульфат кадмия 20–25, селитровый натр 250–300, едкий натр 65–70, трилон В 50–70 при $I_k = 0,5 \pm 0,6$ А/дм².

Для осаждения сплавов меди с сурьмой используют электролиты составов, г/л: цианид меди 30–60, оксид сурьмы 20–40, селитровый натр 40–80 при 16–24 °С, $I_k = 0,2 \pm 0,4$ А/дм².

Для осаждения сплавов меди с цинком используют электролиты составов, г/л: сульфат меди 40–50, сульфат цинка 15–20, сульфат аммония 60–80, хлорид натрия 60–80, натрий кислый виннокислый 130–150, аммиак 250 мл/л при 18–25 °С, $I_k = 0,5 \pm 2,0$ А/дм² [6, 11, 12].

10.2. ЦИНКОВЫЕ И КАДМИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Сплавы Zn–Cd и Cd–Zn применяются для защиты сталей от коррозии в морской воде, а также для защиты от коррозии резьбовых соединений. Установлено, что эти сплавы обеспечивают более высокую антикоррозионную стойкость, чем кадмиевые или цинковые покрытия. Наиболее стойкой во влажном воздухе, насыщенном парами хлорида натрия, при перепадах температур от 20 до 40 °С сплавы, содержащие 80–85 % кадмия [11, 12].

Сплавы Zn–Cd осаждают из цианидных и фторборатных электролитов.

Для осаждения сплава, содержащего 77–82 % кадмия, рекомендуются [11] цианидный электролит состава, г/л: кадмий (в пересчете на металл) 4–6, цинк (в пересчете на металл) 26–24, цианид калия (свободный) 18–20, едкое кали 60–70, клей столярный 1–2. Режим осаждения $t = 18 \pm 25$ °С, $I_k = 1 \pm 2$ А/дм², катодный выход по току 90 %, аноды из сплава 80 Cd–20 Zn.

Для осаждения сплава, содержащего 25–40 % кадмия, используют цианидный электролит состава, г/л: цинк (в пересчете на металл) 25–28, кадмий (в пересчете на металл) 26–30, цианид калия 45–50, едкое кали 55–65. Режим осаждения: $t = 18 \pm 25$ °С, $I_k = 0,5 \pm 1,0$ А/дм².

Для осаждения сплава, содержащего 5–10 % цинка, применяют фторборатный электролит состава, г/л: фторбораты цинка 180–200, кадмия 60–70, аммония — 50–60, борфтористоводородная кислота 30–50, клей столярный 1–2. Режим осаждения: $t = 18 \pm 25$ °С, $I_k = 1,5 \pm 2,0$ А/дм², pH = 1,0, аноды из сплава 90 Cd–10 Zn.

Пассивировать сплавы цинка с кадмием рекомендуется в растворе состава, г/л: бихромат аммония 150, серная кислота 10 при 60–70 °С в течение 10–20 с [11].

Антикоррозионные свойства и декоративный вид цинка можно улучшить осаждением его с никелем и кобальтом.

Покрытие сплавом 98Zn–2Ni является анодным. В атмосфере с повышенной влажностью при перепадах температур его декоративные свойства более высоки, чем у цинкового покрытия.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия — сплавы цинка с 15–25 % никеля, однако по отношению к стали они являются, как и никель, катодными.

Твердость покрытий сплавами Zn–Ni примерно вдвое выше твердости цинковых покрытий.

Покрытие сплавом Zn–Co отличается высокими декоративными свойствами. При содержании кобальта 5–14 % осадки получают блестящими непосредственно из ванны. По отношению к стали эти сплавы являются анодными. Твердость покрытий сплавом цинка с 10–14 % кобальта составляет 3,3–3,4 ГПа и превосходит твердость не только чистого цинка, но и большинства покрытий (3 ГПа).

Для получения светлых блестящих покрытий сплавом 987P–2Ni используется цианидный электролит состава, г/л: цинк (в пересчете на металл) 30–35, никель (в пересчете на металл) 0,15–0,75, цианид натрия 85–100, едкий натр 65–70 при 18–25 °С, $I_k = 1 \pm 3$ А/дм², катодном выходе по току 80–95 %, цинковых анодах.

Пассивируют покрытия в растворе состава: хромовый ангидрид 150 г/л, серная кислота (плотностью 1,84) 4 мл/л при 18–25 °С в течение 10 с.

Для осаждения сплавов цинка с 15–25 % никеля применяется аммиачный электролит состава, г/л: оксид цинка 15, хлорид никеля 35–90, хлорид аммония 250, борная кислота 20. При 40 °С, pH = 6,5–6,8, $I_k = 0,5 \pm 2,0$ А/дм², катодном выходе по току 93–98 %.

Сплавы цинка с 10–30 % никеля можно осажать в пирофосфатном электролите состава, г/л: оксид цинка 8–20, сульфат никеля 15–55, хлорид аммония 90–180, пирофосфат калия 140–280 при 20–40 °С, $I_k = 1,0 \pm 5,0$ А/дм² [11, 12]. Сплавы Zn–Co осаждают из электролитов составов, г/л:

1) хлорид кобальта 5–6, пирофосфат цинка 20–185, пирофосфат калия 100–430, цитрат аммония 5–20, при 40–70 °С $I_k = 0,5 \pm 5,0$ А/дм², pH = 8,3–9,0;

2) сульфат кобальта 35–50, дигидрофосфат цинка 40–60, сульфат аммония 80–120, серная кислота 15–40, декстрин 3–6 при 18–40 °С, $I_k = 0,5 \pm 8,0$ А/дм², pH = 1,8–2,5.

Из этого электролита получают блестящие осадки [6, 11].
Высокими защитными свойствами в условиях имитирующих тропических климатов обладают покрытия сплавами кадмия с 25 % олова. По коррозионной стойкости они не уступают сплаву 80Cd–20Zn. При повышенных влажностях и температуре на этом покрытии образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие коррозионную стойкость.

Для осаждения сплава, содержащего 25 % олова, применяют цианидный или хлоридфторидный электролиты.

Состав цианидного электролита, г/л: кадмий (в пересчете на металл) 5, олово (в пересчете на металл) 30, цианид натрия 50, едкий натр 14. Режим осаждения: $t = 65$ °С, $I_k = 2$ А/дм², катодный выход по току 80 %.

При снижении концентрации кадмия в электролите до 2 г/л, а цианида натрия — до 25 г/л, получают осадки, содержащие 50 % кадмия и 50 % олова.

Состав хлоридфторидного электролита, г/л: фторид аммония — 45, хлорид кадмия 45, хлорид олова 35, клей столярный 1, фенол 10. Режим осаждения: $t = 20$ °С, $I_k = 0,5 \pm 2,0$ А/дм².

Для получения покрытия сплавом олова с 40–60 % кадмия используется фторборатный электролит состава, г/л: борфтораты кадмия 240–250, олова 24–30, аммония 50–60, борфтористоводородная кислота 50–70, борная кислота 18–20, клей столярный 0,5–1,0.

Режим осаждения $t = 18 \pm 25$ °С, $I_k = 1,5 \pm 2,0$ А/дм², аноды из сплава кадмия с оловом, соответствующего составу катодного осадка [6, 11, 31].

Для защиты изделий от коррозии в тяжелых атмосферных условиях

ях, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива, рекомендовано покрытие сплавом кадмия с 9–23 % никеля. Этот сплав осаждается из сульфатного электролита состава: сульфаминоокислый кадмий 0,1 н; сульфат никеля 1,0 н; гликоколь—60 г/л, желатина—2 г/л; нафталиндисульфокислота—2 г/л при 40–45 °С, $J_k=0,75 \div 1,5$ А/дм², рН=3,2÷4,0; комбинированных анодах с раздельной подводкой тока (анодная плотность тока для кадмия 0,7, для никеля 0,4 А/дм²), соотношении площадей поверхностей кадмиевых и никелевых анодов 1:3, катодный выход по току 55–73 %.

Во взвешной атмосфере этот сплав по отношению к стальным изделиям является анодным [11, 12, 31].

Высокой коррозионной стойкостью в смазочных маслах и продуктах их окисления, а также высоким антифрикционными свойствами, обладают сплавы цинка и кадмия с индием.

Сплав цинка с 2–3 % индия осаждается из тартратно-аммиачного электролита, г/л: цинк (в пересчете на металл) 30, индий (в пересчете на металл) 0,5, сульфат натрия 60, хлорид натрия 60, сульфат аммония 185, кислин виннокаштановый натрий 20, аммиак 25 %-ный 250 мл/л при 35–38 °С, $J_k=0,5 \div 1,0$ А/дм², рН=10,5; аноды из сплава цинка с 2–3 % индия.

Сплав Cd-In осаждается из сульфатного электролита состава, г/л: оксид кадмия 1,2, 2,4, индий (в пересчете на металл) 20, сульфаминовая кислота 50, каей стальнойный 2–3 при 30–40 °С, $J_k=0,5 \div 2,0$ А/дм²; аноды из коррозионностойкой стали, кадмия и индия. Сохранение кадмия в покрытии 30–50 % [6, 11].

10.3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Сплавы олова с цинком

Олово-цинковые сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях по сравнению с цинком. Их применяют при высокой влажности и значительных перепадах температуры.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладают сплавы, содержащие 20–25 % Sn. Сплавы с низким (20 %) содержанием цинка по коррозионной стойкости не превосходят цинковые покрытия, но легко плавятся и полируются, что предопределяет их применение в электро- и радио-промышленности.

Олово-цинковые сплавы осаждают в основном из щелочноцинковых электролитов. Однако применяют и нетоксичные электролиты. Ниже приведены электролиты для электроосаждения сплавов олова с цинком [11, 12].

Электролит 1, содержащий г/л: олово (мет) 26–36, цинк (мет) 1,5–3,0, едкий натр 10–12, цианид калия 20–22, используется при 65–70 °С, $J_k=2 \div 3$ А/дм². В сплаве покрытия содержится 20–30 % Zn.

Электролит 2, содержащий г/л: дихлорид олова 30–36, оксид цинка 4–6, пиррофосфат калия 140–160, хлорид аммония 100–125, желатину 0,4–0,5, используется при 18–25 °С, $J_k=0,5 \div 6,0$ А/дм².

Электролит 3, содержащий, г/л: дихлорид олова 30–35, хлорид аммония 50–100, сульфат цинка 7–8, триполифосфат натрия 220–230, желатину 1–2, используется при 20–30 °С, $J_k=6,5$ А/дм². В сплаве покрытия содержится 20 % цинка.

Сплавы олова с никелем

Эти сплавы нетоксичны и могут применяться в пищевой промышленности, они стойки в сухом воздухе до 320 °С, оксидах азота, сернистых соединениях, соляной и серной кислот.

Покрытие сплавом, содержащим 35–40 % никеля, может при декоративной отделке заменить даже многочисленные медь-никель-хромовые покрытия. Сплав Sn–Ni применяют также как подслоя перед нанесением драгоценных металлов [11, 12].

Составы электролитов для осаждения сплавов Sn–Ni представлены в табл. 86 [11, 12, 31].

ТАБЛИЦА 86
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
СПЛАВОВ ОЛОВА С НИКЕЛЕМ

Электродит	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NH_4F	рН	$t, ^\circ\text{C}$	$J_k, \text{A/дм}^2$
1	250–300	40–50	60	3,5–4,5	45–60	0,5–1,0
2	250–300	40–50	60–65	4,5	50–55	0,5–3,0
3	60–70	25	—	—	—	0,5–1,5

Примечание. Электролит 1 содержит хлорид аммония 100 г/л, электролит 2—хлорид натрия 2 г/л или 8-хиносульфокислоту 1,5 г/л, электролит 3—20 %-ный этилендиамин 15 мл/л, гидразин солянокислый 8 мл/л, пиррофосфат калия 350 г/л.

Сплавы олова с сурьмой

Эти сплавы применяют в целях предотвращения перехода олова из белой модификации в серую («оловянная чума»). Для нанесения олово-сурьмяного покрытия, содержащего 5–10 % сурьмы, применяют электролит состава, г/л: дихлорид олова 50–55, фторид сурьмы 5–6, соляная кислота 100, фторид аммония 75, желатина 2, фенол технический 10 при 60–70 °С, $J_k=1 \div 3$ А/дм², выходе сплава по току 95–100 % с использованием оловянных анодов. Их надо загружать в электролит перед началом работы. Корректирование электролита заключается в добавлении в него соли сурьмы [11, 12].

Сплавы олова с висмутом

С целью предотвращения перехода белой модификации олова в серую, а также длительного сохранения возможности пайки используют сплавы олова с висмутом.

Составы электролитов для осаждения сплавов Sn–Bi представлены в табл. 87 [11, 12, 31].

ТАБЛИЦА 87
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И КАТОДНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТОКА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ 18–25 °С СПЛАВОВ ОЛОВА С ВИСМУТОМ

Электролит	SnSO_4	BiSO_4	NaCl	H_2SO_4	OC-20	$J_k, \text{A/дм}^2$
1	40–60	0,8–1,5	0,3–0,8	100–110	4–5	1–2
2	35–45	0,8–1,5	0,3–0,5	120–140	4–5	2–4
3	45–55	—	—	90–105	2–4	0,5–4,0

Примечание. Электролит 2 содержит до 5–10 мл/л формалина 40 %-ного и блескообразователя, электролит 3 содержит, г/л нитрат висмута 0,5–5,0 и 4-4 диметино-3-диметилфенолметан 2–5.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С ОЛОВОМ

Электролит	Состав электролита, г/л	t, °C	J_K , А/дм ²	Аноды	Sn, % (в сплаве)
Фенол-сульфоновый	Фенолсульфоновые свинец 100—130, олово 25, кислота 60—90; желатина 2	20—40	1—2	Сплавы с 10 % олова	8—12
Пирофосфатный	Натрат свинца 15—18, пирофосфаты олова 20—22, натрия 120	≤60	0,5—4	Сплавы с 10 % олова	1—12
Кремнефторидный	Кремнефториды свинца 100—150, олова 40—60, кремнефтористоводородная кислота 60—100; клей столлярный 1	18—25	4—5	Сплавы свинца с оловом	16—18

Добавки в электролиты вводят для предотвращения контактного выделения висмута на оловянных анодах и улучшения качества покрытий

Электролит 2 применяют для получения блестящих покрытий. Блескообразователь готовят смешением 730 мл ацетона с 330 мл 25 %-ного раствора аммиака и 400 мл 50 %-ного раствора едкого натра с последующим добавлением по каплям при перемешивании и охлаждении 400 мл уксусного альдегида, охлажденного до 12—17 °C.

Сплавы олова с кадмием

Свойства и режимы осаждения этих сплавов подробно описаны в разделе «Сплавы на основе цинка и кадмия». Сплавы с низким содержанием кадмия, сохраняющие длительное время паяемость, рекомендуются осаждать из хлоридно-фторидных электролитов с добавками столлярного клея и фенола.

10.4. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СВИНЦА

Сплавы свинца с оловом

Свинцовооловянные сплавы имеют светло-серый цвет. Покрытия такими сплавами легко паяются и сохраняют способность к пайке длительное время (в отличие от чистого олова). Покрытия свинцовооловянными сплавами применяют для защиты изделий от коррозии в морской воде и ряде агрессивных сред. Свинцовооловянные сплавы с содержанием олова от 5 до 17 % применяют как антифрикционные, особенно в сочетании с маслами, где чистый свинец легко растворяется. Электроосаждение покрытий сплавом свинец—олово проводится во фторборатных, кремнефтористых, пирофосфатных, перхлоратных, сульфаматных и фенолсульфоновых электролитах. Наиболее широко используются фторборатные электролиты, составы которых приведены в табл. 88 [11, 12, 20].

ТАБЛИЦА 88

СОСТАВ, г/л, ФТОРБОРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ II РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ 18—25 °C СПЛАВОВ СВИНЦА С ОЛОВОМ

Электрод	Pb (BF ₄) ₂	Sn (BF ₄) ₂	HFb ₄	H ₂ BO ₃	Клей столлярный	J_K , А/дм ²	Sn, % (в сплаве)
1	50—60	5—10	100—140	—	1—2	1—2	5—11
2	100—200	50—75	100—200	15—25	1—3	1—3	5—17
3	100—120	30—40	250—300	25—40	1—2	1—2	20—25
4	15—20	25—30	250—300	25—30	3—5	1—2	≤60

Примечание. Содержит г/л в электролите I — желатина 1, в электролите 4 — гидрохинон 0,8—1,0.

Катодный выход по току в этих электролитах может достигать 90 % и выше. Олово в электролиты вводят анодным растворением. После приготвления электролиты необходимо предварительно проработать при катодной плотности тока —2 А/дм².

В табл. 89 представлены другие применяющиеся в промышленности электролиты для осаждения сплавов свинца с оловом [11, 12, 20].

Фенолсульфоновый электролит применяют для напеснения прочно сцепленных свинцовооловянных покрытий на подшинниковые сплавы, со держащие олово (бabbit и бронзы).

Пирофосфатные электролиты имеют более высокую рассеивающую способность по сравнению с фторборатными, отличаются простотой приготовления и неагрессивностью. Электролиз ведут обычно при перемешивании, содержание олова в покрытии увеличивается с повышением плотности тока и температуры. Анодный выход по току достигает 100 %.

Кремнефторидные электролиты дешевы и могут найти более широкое промышленное применение.

Значительное распространение в промышленности получили тройные сплавы на основе свинца и олова с добавками легирующих компонентов, которые участвуют защитные, антифрикционные и др. характеристики осаждаемых сплавов. Среди них свинцово-оловянные сплавы с добавками цинка, кадмия, меди, сурьмы. Эти сплавы в основном применяются для работы трущихся деталей в тяжелых условиях, в частности, двигателях внутреннего сгорания, когда коррозионное воздействие топлив и масел при повышенных температурах воздействует на свинец.

Для электроосаждения тройных сплавов на основе свинца применяют электролиты, представленные в табл. 90 [11, 12].

Для электроосаждения антифрикционных сплавов свинца с индием применяют главным образом фторборатный электролит, содержащий, г/л: свинец 80—100, индий 20—25, свободную фтористоводородную кислоту 10—20 и столлярный клей 1—1,5. Индий вводят в электролит химическим или электрохимическим растворением. Рабочая температура при электроосаждении комнатная, катодная плотность тока 1—3 А/дм². Сплавы содержат 10—12 % индия [11, 12, 31].

Сплавы свинца с марганцем осаждают из цитратно-трилонатного электролита, содержащего, г/л: оксид свинца 20—22, марганец 20—22, цитрат аммония 120—122, трилон Б 40, столлярный клей 1 и моющее вещество «Прогресс» 0,1. Катодная плотность тока 1—4 А/дм². Электролит необходимо проработать в течение 1—2 ч при плотности тока 0,5—1,0 А/дм² [6].

СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролит	Осаждаемые сплавы	Pb (мет.)	Sn (мет.)	Zn (мет.)	Cu (мет.)	HBF ₄
1	Pb—Sn—Zn	30—50	5—7	0,3—0,6	—	45—180
2	Pb—Sn—Cu	40—45	5—6	—	0,4—0,8	200
3	Pb—Sn—Sb	50—55	10—12	—	—	80

Примечание. Электролит 2 содержит столярный клей 1–2 г/л; электролит 2 — роданид калия 90–110 г/л, гидроксон 0,5 г/л, пептон 15 г/л.

10.5. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Из сплавов серебра наиболее распространенными являются его сплавы с сурьмой, свинцом, медью, кадмием, палладием и платиной.

Сплавы серебра с сурьмой

Сплав Ag—Sb с успехом применяют в электротехнической и радиотехнической промышленности. Введение в серебро незначительных количеств сурьмы при трении по никелю полностью исключает налипание и надины, характерные для чистого серебра. Присутствие сурьмы в серебряных покрытиях значительно увеличивает их износостойкость: при содержании 1,5—3,0 % Sb износостойкость повышается в 5—10 раз. Сурьма увеличивает хрупкость осадков серебра, поэтому лучшими электролитическими сплавами с оптимальными физико-механическими характеристиками считаются сплавы, содержащие 2—3 % сурьмы. Микротвердость таких сплавов достигает 1,5 ГПа.

Для осаждения сплавов Ag—Sb используют электролиты, приведенные в табл. 91 [6, 11, 12, 20].

Электролит 1 прост в приготовлении, имеет высокий выход по току (80—90 %).

Электролит 2 применяют для покрытия электрических контактов в колокольных и барабанных ваннах при скорости вращения 13—15 мин⁻¹. Детали, покрытые медью, серебрят в электролите предварительного серебрения с низким содержанием серебра. Приготовление электролита, как и всех гексациано-(II)ферратных электролитов, связано с потерями (возвратными) серебра, достигающими 10 %.

Электролит 3 позволяет применять более высокие плотности тока, так как разработан для работы на асимметричном токе, при этом плотность переменного тока 0,5 А/дм² (в табл. 91 указана катодная плотность постоянного тока).

Покрытия сплавами серебра со свинцом рекомендуется применять в качестве твердой смазки для подшипников, работающих при значительных нагрузках и высоких скоростях. Твердость сплава серебра с 1,5 % свинца в 1,5 раза выше твердости серебряного покрытия и составляет 1,5 ГПа. Коэффициент сухого трения его по стали несколько выше, чем для серебра (0,19—0,30), но при работе в атмосферных условиях износостойкость сплавов серебра со свинцом более чем в 50 раз превышает износостойкость серебра.

ТАБЛИЦА 90
ОСНОВЕ СВИНЦА И РЕЖИМЫ
ПРИ 18—25 °С

$J_{\text{кат}}$ А/дм ²	Аноды
1—1,5	93,25Pb—6Sn— —0,75Zn
1—1,5	92,5Pb—7,5Sn
≤4	88Pb—12Sn

3 — сурьму 2–3 г/л, борную кисло-

ТАБЛИЦА 91

СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С СУРЬМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРЕБРЯНЫХ АНОДОВ

СЕРЬЕРА С СУРЬМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРЬЕРА ЛАТОНА КАТОДА												
Электролит	Ag (мет.)	Sb (мет.)	AgNO ₃	K ₂ SO ₄ ·0,5H ₂ O	K ₂ CO ₃	KNO ₃ ·0,5H ₂ O	t, °C	J _к , А/дм ²	J _а , А/дм ²			
1	28—30	2—5	—	—	25—30	40—60	18—25	0,3—0,5				
2	—	—	20—40	5—8	20—50	60—65	18—25	0,1—0,3				
3	—	—	—	10—15	40—60	—	18—35	0,5—1,0				

Примечание. Электролит 1 содержит г/л: свободный цианид калия 18—30, сульфат калия 18—30, сульфат кадмия 18—30, роданид калия 90—110 г/л. Электролит 2 — хлорид серебра 20—30 г/л, триокс В-1, триокс В-2, триокс В-3, триокс В-4, триокс В-5, триокс В-6, триокс В-7, триокс В-8, триокс В-9, триокс В-10, триокс В-11, триокс В-12, триокс В-13, триокс В-14, триокс В-15, триокс В-16, триокс В-17, триокс В-18, триокс В-19, триокс В-20, триокс В-21, триокс В-22, триокс В-23, триокс В-24, триокс В-25, триокс В-26, триокс В-27, триокс В-28, триокс В-29, триокс В-30, триокс В-31, триокс В-32, триокс В-33, триокс В-34, триокс В-35, триокс В-36, триокс В-37, триокс В-38, триокс В-39, триокс В-40, триокс В-41, триокс В-42, триокс В-43, триокс В-44, триокс В-45, триокс В-46, триокс В-47, триокс В-48, триокс В-49, триокс В-50, триокс В-51, триокс В-52, триокс В-53, триокс В-54, триокс В-55, триокс В-56, триокс В-57, триокс В-58, триокс В-59, триокс В-60, триокс В-61, триокс В-62, триокс В-63, триокс В-64, триокс В-65, триокс В-66, триокс В-67, триокс В-68, триокс В-69, триокс В-70, триокс В-71, триокс В-72, триокс В-73, триокс В-74, триокс В-75, триокс В-76, триокс В-77, триокс В-78, триокс В-79, триокс В-80, триокс В-81, триокс В-82, триокс В-83, триокс В-84, триокс В-85, триокс В-86, триокс В-87, триокс В-88, триокс В-89, триокс В-90, триокс В-91, триокс В-92, триокс В-93, триокс В-94, триокс В-95, триокс В-96, триокс В-97, триокс В-98, триокс В-99, триокс В-100, триокс В-101, триокс В-102, триокс В-103, триокс В-104, триокс В-105, триокс В-106, триокс В-107, триокс В-108, триокс В-109, триокс В-110, триокс В-111, триокс В-112, триокс В-113, триокс В-114, триокс В-115, триокс В-116, триокс В-117, триокс В-118, триокс В-119, триокс В-120, триокс В-121, триокс В-122, триокс В-123, триокс В-124, триокс В-125, триокс В-126, триокс В-127, триокс В-128, триокс В-129, триокс В-130, триокс В-131, триокс В-132, триокс В-133, триокс В-134, триокс В-135, триокс В-136, триокс В-137, триокс В-138, триокс В-139, триокс В-140, триокс В-141, триокс В-142, триокс В-143, триокс В-144, триокс В-145, триокс В-146, триокс В-147, триокс В-148, триокс В-149, триокс В-150, триокс В-151, триокс В-152, триокс В-153, триокс В-154, триокс В-155, триокс В-156, триокс В-157, триокс В-158, триокс В-159, триокс В-160, триокс В-161, триокс В-162, триокс В-163, триокс В-164, триокс В-165, триокс В-166, триокс В-167, триокс В-168, триокс В-169, триокс В-170, триокс В-171, триокс В-172, триокс В-173, триокс В-174, триокс В-175, триокс В-176, триокс В-177, триокс В-178, триокс В-179, триокс В-180, триокс В-181, триокс В-182, триокс В-183, триокс В-184, триокс В-185, триокс В-186, триокс В-187, триокс В-188, триокс В-189, триокс В-190, триокс В-191, триокс В-192, триокс В-193, триокс В-194, триокс В-195, триокс В-196, триокс В-197, триокс В-198, триокс В-199, триокс В-200, триокс В-201, триокс В-202, триокс В-203, триокс В-204, триокс В-205, триокс В-206, триокс В-207, триокс В-208, триокс В-209, триокс В-210, триокс В-211, триокс В-212, триокс В-213, триокс В-214, триокс В-215, триокс В-216, триокс В-217, триокс В-218, триокс В-219, триокс В-220, триокс В-221, триокс В-222, триокс В-223, триокс В-224, триокс В-225, триокс В-226, триокс В-227, триокс В-228, триокс В-229, триокс В-230, триокс В-231, триокс В-232, триокс В-233, триокс В-234, триокс В-235, триокс В-236, триокс В-237, триокс В-238, триокс В-239, триокс В-240, триокс В-241, триокс В-242, триокс В-243, триокс В-244, триокс В-245, триокс В-246, триокс В-247, триокс В-248, триокс В-249, триокс В-250, триокс В-251, триокс В-252, триокс В-253, триокс В-254, триокс В-255, триокс В-256, триокс В-257, триокс В-258, триокс В-259, триокс В-260, триокс В-261, триокс В-262, триокс В-263, триокс В-264, триокс В-265, триокс В-266, триокс В-267, триокс В-268, триокс В-269, триокс В-270, триокс В-271, триокс В-272, триокс В-273, триокс В-274, триокс В-275, триокс В-276, триокс В-277, триокс В-278, триокс В-279, триокс В-280, триокс В-281, триокс В-282, триокс В-283, триокс В-284, триокс В-285, триокс В-286, триокс В-287, триокс В-288, триокс В-289, триокс В-290, триокс В-291, триокс В-292, триокс В-293, триокс В-294, триокс В-295, триокс В-296, триокс В-297, триокс В-298, триокс В-299, триокс В-300, триокс В-301, триокс В-302, триокс В-303, триокс В-304, триокс В-305, триокс В-306, триокс В-307, триокс В-308, триокс В-309, триокс В-310, триокс В-311, триокс В-312, триокс В-313, триокс В-314, триокс В-315, триокс В-316, триокс В-317, триокс В-318, триокс В-319, триокс В-320, триокс В-321, триокс В-322, триокс В-323, триокс В-324, триокс В-325, триокс В-326, триокс В-327, триокс В-328, триокс В-329, триокс В-330, триокс В-331, триокс В-332, триокс В-333, триокс В-334, триокс В-335, триокс В-336, триокс В-337, триокс В-338, триокс В-339, триокс В-340, триокс В-341, триокс В-342, триокс В-343, триокс В-344, триокс В-345, триокс В-346, триокс В-347, триокс В-348, триокс В-349, триокс В-350, триокс В-351, триокс В-352, триокс В-353, триокс В-354, триокс В-355, триокс В-356, триокс В-357, триокс В-358, триокс В-359, триокс В-360, триокс В-361, триокс В-362, триокс В-363, триокс В-364, триокс В-365, триокс В-366, триокс В-367, триокс В-368, триокс В-369, триокс В-370, триокс В-371, триокс В-372, триокс В-373, триокс В-374, триокс В-375, триокс В-376, триокс В-377, триокс В-378, триокс В-379, триокс В-380, триокс В-381, триокс В-382, триокс В-383, триокс В-384, триокс В-385, триокс В-386, триокс В-387, триокс В-388, триокс В-389, триокс В-390, триокс В-391, триокс В-392, триокс В-393, триокс В-394, триокс В-395, триокс В-396, триокс В-397, триокс В-398, триокс В-399, триокс В-400, триокс В-401, триокс В-402, триокс В-403, триокс В-404, триокс В-405, триокс В-406, триокс В-407, триокс В-408, триокс В-409, триокс В-410, триокс В-411, триокс В-412, триокс В-413, триокс В-414, триокс В-415, триокс В-416, триокс В-417, триокс В-418, триокс В-419, триокс В-420, триокс В-421, триокс В-422, триокс В-423, триокс В-424, триокс В-425, триокс В-426, триокс В-427, триокс В-428, триокс В-429, триокс В-430, триокс В-431, триокс В-432, триокс В-433, триокс В-434, триокс В-435, триокс В-436, триокс В-437, триокс В-438, триокс В-439, триокс В-440, триокс В-441, триокс В-442, триокс В-443, триокс В-444, триокс В-445, триокс В-446, триокс В-447, триокс В-448, триокс В-449, триокс В-450, триокс В-451, триокс В-452, триокс В-453, триокс В-454, триокс В-455, триокс В-456, триокс В-457, триокс В-458, триокс В-459, триокс В-460, триокс В-461, триокс В-462, триокс В-463, триокс В-464, триокс В-465, триокс В-466, триокс В-467, триокс В-468, триокс В-469, триокс В-470, триокс В-471, триокс В-472, триокс В-473, триокс В-474, триокс В-475, триокс В-476, триокс В-477, триокс В-478, триокс В-479, триокс В-480, триокс В-481, триокс В-482, триокс В-483, триокс В-484, триокс В-485, триокс В-486, триокс В-487, триокс В-488, триокс В-489, триокс В-490, триокс В-491, триокс В-492, триокс В-493, триокс В-494, триокс В-495, триокс В-496, триокс В-497, триокс В-498, триокс В-499, триокс В-500, триокс В-501, триокс В-502, триокс В-503, триокс В-504, триокс В-505, триокс В-506, триокс В-507, триокс В-508, триокс В-509, триокс В-510, триокс В-511, триокс В-512, триокс В-513, триокс В-514, триокс В-515, триокс В-516, триокс В-517, триокс В-518, триокс В-519, триокс В-520, триокс В-521, триокс В-522, триокс В-523, триокс В-524, триокс В-525, триокс В-526, триокс В-527, триокс В-528, триокс В-529, триокс В-530, триокс В-531, триокс В-532, триокс В-533, триокс В-534, триокс В-535, триокс В-536, триокс В-537, триокс В-538, триокс В-539, триокс В-540, триокс В-541, триокс В-542, триокс В-543, триокс В-544, триокс В-545, триокс В-546, триокс В-547, триокс В-548, триокс В-549, триокс В-550, триокс В-551, триокс В-552, триокс В-553, триокс В-554, триокс В-555, триокс В-556, триокс В-557, триокс В-558, триокс В-559, триокс В-560, триокс В-561, триокс В-562, триокс В-563, триокс В-564, триокс В-565, триокс В-566, триокс В-567, триокс В-568, триокс В-569, триокс В-570, триокс В-571, триокс В-572, триокс В-573, триокс В-574, триокс В-575, триокс В-576, триокс В-577, триокс В-578, триокс В-579, триокс В-580, триокс В-581, триокс В-582, триокс В-583, триокс В-584, триокс В-585, триокс В-586, триокс В-587, триокс В-588, триокс В-589, триокс В-590, триокс В-591, триокс В-592, триокс В-593, триокс В-594, триокс В-595, триокс В-596, триокс В-597, триокс В-598, триокс В-599, триокс В-600, триокс В-601, триокс В-602, триокс В-603, триокс В-604, триокс В-605, триокс В-606, триокс В-607, триокс В-608, триокс В-609, триокс В-610, триокс В-611, триокс В-612, триокс В-613, триокс В-614, триокс В-615, триокс В-616, триокс В-617, триокс В-618, триокс В-619, триокс В-620, триокс В-621, триокс В-622, триокс В-623, триокс В-624, триокс В-625, триокс В-626, триокс В-627, триокс В-628, триокс В-629, триокс В-630, триокс В-631, триокс В-632, триокс В-633, триокс В-634, триокс В-635, триокс В-636, триокс В-637, триокс В-638, триокс В-639, триокс В-640, триокс В-641, триокс В-642, триокс В-643, триокс В-644, триокс В-645, триокс В-646, триокс В-647, триокс В-648, триокс В-649, триокс В-650, триокс В-651, триокс В-652, триокс В-653, триокс В-654, триокс В-655, триокс В-656, триокс В-657, триокс В-658, триокс В-659, триокс В-660, триокс В-661, триокс В-662, триокс В-663, триокс В-664, триокс В-665, триокс В-666, триокс В-667, триокс В-668, триокс В-669, триокс В-670, триокс В-671, триокс В-672, триокс В-673, триокс В-674, триокс В-675, триокс В-676, триокс В-677, триокс В-678, триокс В-679, триокс В-680, триокс В-681, триокс В-682, триокс В-683, триокс В-684, триокс В-685, триокс В-686, триокс В-687, триокс В-688, триокс В-689, триокс В-690, триокс В-691, триокс В-692, триокс В-693, триокс В-694, триокс В-695, триокс В-696, триокс В-697, триокс В-698, триокс В-699, триокс В-700, триокс В-701, триокс В-702, триокс В-703, триокс В-704, триокс В-705, триокс В-706, триокс В-707, триокс В-708, триокс В-709, триокс В-710, триокс В-711, триокс В-712, триокс В-713, триокс В-714, триокс В-715, триокс В-716, триокс В-717, триокс В-718, триокс В-719, триокс В-720, триокс В-721, триокс В-722, триокс В-723, триокс В-724, триокс В-725, триокс В-726, триокс В-727, триокс В-728, триокс В-729, триокс В-730, триокс В-731, триокс В-732, триокс В-733, триокс В-734, триокс В-735, триокс В-736, триокс В-737, триокс В-738, триокс В-739, триокс В-740, триокс В-741, триокс В-742, триокс В-743, триокс В-744, триокс В-745, триокс В-746, триокс В-747, триокс В-748, триокс В-749, триокс В-750, триокс В-751, триокс В-752, триокс В-753, триокс В-754, триокс В-755, триокс В-756, триокс В-757, триокс В-758, триокс В-759, триокс В-760, триокс В-761, триокс В-762, триокс В-763, триокс В-764, триокс В-765, триокс В-766, триокс В-767, триокс В-768, триокс В-769, триокс В-770, триокс В-771, триокс В-772, триокс В-773, триокс В-774, триокс В-775, триокс В-776, триокс В-777, триокс В-778, триокс В-779, триокс В-780, триокс В-781, триокс В-782, триокс В-783, триокс В-784, триокс В-785, триокс В-786, триокс В-787, триокс В-788, триокс В-789, триокс В-790, триокс В-791, триокс В-792, триокс В-793, триокс В-794, триокс В-795, триокс В-796, триокс В-797, триокс В-798, триокс В-799, триокс В-800, триокс В-801, триокс В-802, триокс В-803, триокс В-804, триокс В-805, триокс В-806, триокс В-807, триокс В-808, триокс В-809, триокс В-810, триокс В-811, триокс В-812, триокс В-813, триокс В-814, триокс В-815, триокс В-816, триокс В-817, триокс В-818, триокс В-819, триокс В-820, триокс В-821, триокс В-822, триокс В-823, триокс В-824, триокс В-825, триокс В-826, триокс В-827, триокс В-828, триокс В-829, триокс В-830, триокс В-831, триокс В-832, триокс В-833, триокс В-834, триокс В-835, триокс В-836, триокс В-837, триокс В-838, триокс В-839, триокс В-840, триокс В-841, триокс В-842, триокс В-843, триокс В-844, триокс В-845, триокс В-846, триокс В-847, триокс В-848, триокс В-849, триокс В-850, триокс В-851, триокс В-852, триокс В-853, триокс В-854, триокс В-855, триокс В-856, триокс В-857, триокс В-858, триокс В-859, триокс В-860, триокс В-861, триокс В-862, триокс В-863, триокс В-864, триокс В-865, триокс В-866, триокс В-867, триокс В-868, триокс В-869, триокс В-870, триокс В-871, триокс В-872, триокс В-873, триокс В-874, триокс В-875, триокс В-876, триокс В-877, триокс В-878, триокс В-879, триокс В-880, триокс В-881, триокс В-882, триокс В-883, триокс В-884, триокс В-885, триокс В-886, триокс В-887, триокс В-888, триокс В-889, триокс В-890, триокс В-891, триокс В-892, триокс В-893, триокс В-894, триокс В-895, триокс В-896, триокс В-897, триокс В-898, триокс В-899, триокс В-900, триокс В-901, триокс В-902, триокс В-903, триокс В-904, триокс В-905, триокс В-906, триокс В-907, триокс В-908, триокс В-909, триокс В-910, триокс В-911, триокс В-912, триокс В-913, триокс В-914, триокс В-915, триокс В-916, триокс В-917, триокс В-918, триокс В-919, триокс В-920, триокс В-921, триокс В-922, триокс В-923, триокс В-924, триокс В-925, триокс В-926, триокс В-927, триокс В-928, триокс В-929, триокс В-930, триокс В-931, триокс В-932, триокс В-933, триокс В-934, триокс В-935, триокс В-936, триокс В-937, триокс В-938, триокс В-939, триокс В-940, триокс В-941, триокс В-942, триокс В-943, триокс В-944, триокс В-945, триокс В-946, триокс В-947, триокс В-948, триокс В-949, триокс В-950, триокс В-951, триокс В-952, триокс В-953, триокс В-954, триокс В-955, триокс В-956, триокс В-957, триокс В-958, триокс В-959, триокс В-960, триокс В-961, триокс В-962, триокс В-963, триокс В-964, триокс В-965, триокс В-966, триокс В-967, триокс В-968, триокс В-969, триокс В-970, триокс В-971, триокс В-972, триокс В-973, триокс В-974, триокс В-975, триокс В-976, триокс В-977, триокс В-978, триокс В-979, триокс В-980, триокс В-981, триокс В-982, триокс В-983, триокс В-984, триокс В-985, триокс В-986, триокс В-987, триокс В-988, триокс В-989, триокс В-990, триокс В-991, триокс В-992, триокс В-993, триокс В-994, триокс В-995, триокс В-996, триокс В-997, триокс В-998, триокс В-999, триокс В-1000, триокс В-1001, триокс В-1002, триокс В-1003, триокс В-1004, триокс В-1005, триокс В-1006, триокс В-1007, триокс В-1008, триокс В-1009, триокс В-1010, триокс В-1011, триокс В-1012, триокс В-1013, триокс В-1014, триокс В-1015, триокс В-1016, триокс В-1017, триокс В-1018, триокс В-1019, триокс В-1020, триокс В-1021, триокс В-1022, триокс В-1023, триокс В-1024, триокс В-1025, триокс В-1026, триокс В-1027, триокс В-1028, триокс В-1029, триокс В-1030, триокс В-1031, триокс В-1032, триокс В-1033, триокс В-1034, триокс В-1035, триокс В-1036, триокс В-1037, триокс В-1038, триокс В-1039, триокс В-1040, триокс В-1041, триокс В-1042, триокс В-1043, триокс В-1044, триокс В-1045, триокс В-1046, триокс В-1047, триокс В-1048, триокс В-1049, триокс В-1050, триокс В-1051, триокс В-1052, триокс В-1053, триокс В-1054, триокс В-1055, триокс В-1056, триокс В-1057, триокс В-1058, триокс В-1059, триокс В-1060, триокс В-1061, триокс В-1062, триокс В-1063, триокс В-1064, триокс В-1065, триокс В-1066, триокс В-1067, триокс В-1068, триокс В-1069, триокс В-1070, триокс В-1071, триокс В-1072, триокс В-1073, триокс В-1074, триокс В-1075, триокс В-1076, триокс В-1077, триокс В-1078, триокс В-1079, триокс В-1080, триокс В-1081, триокс В-1082, триокс В-1083, триокс В-1084, триокс В-1085, триокс В-1086, триокс В-1087, триокс В-1088, триокс В-1089, триокс В-1090, триокс В-1091, триокс В-1092, триокс В-1093, триокс В-1094, триокс В-1095, триокс В-1096, триокс В-1

тролиз проводят при ассиметричном токе, причем плотность переменного тока равна $0,3-0,6 \text{ А/дм}^2$. С повышением переменной составляющей в содержания углекислого калия в растворе содержание свинца в сплаве увеличивается.

Электролитические сплавы серебра с медью применяют в качестве контактных покрытий и припоев. Для осаждения этих сплавов при $18-25^\circ\text{C}$ предложены следующие электролиты [11, 12]:

электролит 1 (для осаждения сплавов, содержащих 8-10 % меди) состава, г/л: серебро 25-30, медь 60-75, свободный цианид калия 50-70, карбонат калия 25-30 едкое кали 10-15 ($J_k=0,5-2 \text{ А/дм}^2$, аноды серебряные);

электролит 2 (нетоксичный, для осаждения сплавов, содержащих 10-12 % меди) состава, г/л: серебро 4-7, медь 14-16, свободный пирофосфат калия 100 ($J_k=0,5-0,7 \text{ А/дм}^2$, аноды серебряные);

электролит 3 (для осаждения сплавов от 5 до 70 % серебра с медью) состава, г/л: серебро 0,5-7,0, медь 13-19, свободный роданид калия 250-300 ($J_k=4 \text{ А/дм}^2$, аноды состава сплава). Электроосаждение проводят на импульсном токе при плотности тока в импульсе 4 А/дм^2 , длительность импульса 0,5 с, длительность периода тока 5 с.

Электролитические сплавы серебра с кадмием, оловом, висмутом, индием и галлием в основном применяются как антифрикционные, обеспечивающие работу подшипников в тяжелых условиях (большое число оборотов, высокие удельные давления, отсутствие смазки и т.п.), а также для покрытия электрических контактов.

Состав, г/л: электролитов и режимы электроосаждения при $18-25^\circ\text{C}$ сплавов серебра [6, 11, 12]:

электролит для осаждения сплавов серебра с кадмием, г/л: серебро 8-10, кадмий 30-40, свободный цианид натрия 70, желатина 2 ($J_k=0,5-1,0 \text{ А/дм}^2$, осаждаемый сплав содержит 30 % кадмия);

электролит для осаждения сплавов серебра с оловом, г/л: серебро 10-20, олово 20-30, свободный пирофосфат калия 170-200, калия гексакиано-(II)феррат 5-10 ($J_k=0,5-1,3 \text{ А/дм}^2$, осаждаемый сплав содержит 2-4,5 % олова);

электролит для осаждения сплавов серебра с висмутом, г/л: серебро 20-25, висмут 2-5, пирофосфат калия 200, гексакиано-(II)феррат калия 60, свободный роданид калия 60-70, декстрин 10 ($J_k=0,3-0,5 \text{ А/дм}^2$, осаждаемый сплав содержит 1-2,5 % висмута);

электролит для осаждения сплавов серебра с индием, г/л: серебро 5, индий 18, свободный цианид калия 50, глюкоза 40 ($J_k=0,2 \text{ А/дм}^2$, осаждаемый сплав содержит 4-5 % индия);

электролит для осаждения сплавов серебра с галлием, г/л: серебро 5-10, галлий (в виде галлата) 40-50, свободный цианид калия 70-80, карбонат калия 30, едкое кали 50-60 ($J_k=16-20 \text{ А/дм}^2$, осаждаемый сплав содержит 5 % галлия).

Для электроосаждения сплавов серебра с висмутом можно использовать роданидные электролиты, для электроосаждения сплавов серебра с кадмием — трионатные и гексакиано-(II)ферратные. Электроосаждение сплавов серебра галлий необходимо производить на импульсном токе при продолжительности импульса 0,25-0,35 с и временем паузы 15-17 с.

Сплавы серебра с палладием отличаются повышенной твердостью по сравнению с серебром, высокой износостойкостью, в 5-6 раз превышающей износостойкость серебряных покрытий. Особым преимуществом серебропалладиевых покрытий при истирании электрических контактов является отсутствие напылов. Для повышения износостойкости электрических контактов применяют также сплав серебра с платиной.

ТАБЛИЦА 92
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПРИ $18-25^\circ\text{C}$
И $J_k=1 \text{ А/дм}^2$ СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ПЛАТИНОЙ А И ПАЛЛАДИЕМ В

Электролит	Ag (мет.)	Pt (мет.)	Pd (мет.)	KCN (своб.)	K_2CrO_4
A . . .	6,5-7,0	33-35	—	70-30	—
B . . .	30	—	15	50-75	20-60

Составы электролитов для осаждения серебра с благородными металлами и режимы осаждения приведены в табл. 92 [6, 11, 12].

Сплавы серебра с платиной содержат 4-5 % Pt. В сплавах серебра с палладием, осаждаемых из цианидного электролита, содержится ~1 % Pd. Эти сплавы можно осаждать из хлоридных (17-48 % Pd), трионатно-аммонийных (15-85 % Pd), пирофосфатно-роданидных (2-10 % Pd) и других электролитов.

Разработаны электролиты для осаждения сплавов серебра с никелем, кобальтом, таллием, селеном, мышьяком, фосфором, теллуром, вольфрамом, цинком [20].

10.6. СПЛАВЫ ЗОЛОТА

В промышленности используют сплавы золота с медью, никелем, кобальтом, сурьмой, серебром, палладием.

Покрытия сплавами золота с медью применяют в ювелирном и часовом производствах. У этих сплавов розовато-золотистого оттенка повышены твердость и износостойкость. Твердость сплавов, содержащих 15-20 % меди, в 2-2,5 раза выше, чем чистого золота. Коррозионная стойкость сплавов снижается только при содержании >20 % Cu.

Электролиты для осаждения сплавов золота с медью представлены в табл. 93 [11, 12, 31].

Сплавы золота с >20 % меди красноватого цвета, поэтому для декоративных целей рекомендуется проводить подпитку в этой же ванне, снижая плотность тока до $0,1 \text{ А/дм}^2$ за несколько минут до окончания электролиза. Для стабильной работы электролитов применяют аноды состава осаждаемого сплава. Используя золотые аноды, следует более часто корректировать состав электролита по меди.

Сплавы серебра с золотом применяют для декоративных целей («зеленое золото»), а также в производстве печатных схем. Твердость этих сплавов значительно выше твердости чистых металлов (твердость сплава, содержащего 30 % серебра, почти в 2 раза выше твердости золо-

ТАБЛИЦА 93
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ
ЗОЛОТА С МЕДЬЮ ПРИ $40-50^\circ\text{C}$

Электролит	Au (мет.)	Cu (мет.)	KCN (своб.)	$J_k \text{ А/дм}^2$	Катодный выход по току	Cd, % (в сплаве)
1	1,1-1,4	4,5-6,0	5,0-7,5	0,25-2,4	65-70	40-45
2	1,6-1,9	3,4-4,4	7,0-9,0	0,5-1,0	40-50	20-25
3	2,3-2,8	2,5-3,5	11,0-14,0	0,25-1,0	45-50	10

ТАБЛИЦА 94
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ
ЗОЛОТО — СЕРЕБРО И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электро- лит	KAu (CN) ₂	KAg (CN) ₂	KCN (своб)	t, °C	J _к , А/дм ²	Материал анодов	Ag, % (в сплаве)
1*	7—8	0,7—1,0	100—150	18—25	0,2—0,8	Сталь 12Х18Н9Т	10—12
2	16—40	0,1—4,0	45—200	50	0,2—1,5	Золото	1—1,15
3	5—7	0,5—0,7	10—12	50—60	0,4—0,5	Сплав 70Au— —30Ag	25—30

* Содержит трилон Б25—50 г/л.

та). Износостойкость покрытия, содержащего 10 % серебра, выше износостойкости золота в 4 раза.

Электролиты для осаждения сплавов золото — серебро представлены в табл. 94 [31].

Покрытия *сплавами золота с сурьмой* характеризуются высокой твердостью и износостойкостью. Эти сплавы перспективны для их использования в качестве контактного материала, а также в производстве транзисторов. Содержание сурьмы в сплавах не превышает 5 %.

Для осаждения сплавов золото — сурьма применяют электролиты, представленные в табл. 95 [11, 12, 31].

Сплавы золота с металлами подгруппы железа. Даже незначительные количества никеля и кобальта резко увеличивают твердость и износостойкость золотых покрытий. Добавляя никель и кобальт в сотых долях процента, повышают износостойкость золота в 1,5 раза. Твердость сплава золота с 5 % никеля (2ГПа) в два раза больше, чем чистого золота, а износостойкость больше в 7 раз. Твердость сплава золота с 5 % кобальта 2,9 ГПа, а износостойкость в 10 раз больше, чем чистого золота. В качестве износостойких защитно-декоративных покрытий используют сплавы с десурьмными долями процента никеля и кобальта. Сплавы со значительным содержанием никеля и кобальта используют в радиотехнике.

СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЗОЛОТА
ЭЛЕКТ

Электро- лит	KAu (CN) ₂	K ₂ SbO ₃ ·H ₂ O 0,5H ₂ O	KCN (своб)	K ₂ CO ₃	t, °C	J _к , А/дм ²
1	4,5—5,5	0,25—0,45	10—15	15—20	20—30	0,15—0,3
2*	4—7	—	50—60	≤60	30—60	0,2—0,3
3**	8—10	0,4—0,5	8—10	—	60—65	0,25

* Содержит оксид сурьмы 5 10 г/л

** Содержит селетова соль 20 40 г/л

Для осаждения сплавов золота с никелем используют:

электролит 1, содержащий, г/л, дицианоаурат калия 4, сульфат никеля 1, триэтилентетраамин 10, при 40—50°C, J_к=1÷1,5 А/дм², анодах из золота (содержание золота в сплаве 88—90 %);

электролит 2, содержащий, г/л, дицианоаурат калия 2,5—3,5, сульфат никеля 3—3,5, сульфат цинка 0,2—0,3, лимонную кислоту 80—100, при 20—50°C, J_к=0,5—1,0 А/дм², платиновых анодах (содержание золота в сплаве 92—96 %);

электролит 3, содержащий, г/л, дицианоаурат калия 4,5—5,5, сульфат никель-аммония 10—12, триполифосфат калия 45—50, лимонную кислоту 17—20, при 40—45°C, J_к=0,5÷1,0 А/дм², анодах из платинового титана (содержание золота в сплаве 95—97 %) [11, 31].

Для осаждения сплавов золота с кобальтом используют:

электролит 1, содержащий, г/л, дицианоаурат калия 8—16, сульфат кобальта 0,5—2,0, однозамещенный цитрат калия 60—100, гидрат лимонной кислоты 4—10, при 28—32°C, J_к=0,6—0,9 А/дм², платиновых анодах (содержание золота в сплаве 99—99,7 %);

электролит 2, содержащий, г/л, дицианоаурат калия 1—4, пиррофосфат кобальта 1—4, пирофосфат калия 100, селетову соль 50, при 45—50°C, J_к=0,5 А/дм², платиновых анодах (содержание золота в сплаве 60—98 %) [11, 31].

Сплавы золота с никелем осаждают также из гексациано-(II)ферратно-трилонатных, цианидно-трилонатных, цианидно-пирофосфатных электролитов, а сплавы золота с кобальтом — из цианидно-трилонатных, но в основном цитратных электролитов.

Известные также цианидно-тартарные и цианидно-цитратные электролиты для осаждения сплавов золота с железом.

Сплавы золота с палладием. Введение палладия в золотые покрытия позволяет значительно повысить их износостойкость при сохранении низкого значения переходного сопротивления. Износостойкость сплава, содержащего 25, 50 и 75 % палладия, соответственно в 12, 20 и 24 раза выше, чем у чистого золота. Для осаждения сплава золото — палладий, содержащего 25 % палладия, рекомендуются цианидно-этилендиаминный электролит, содержащий, г/л: золота 2,5—3,0, палладий 0,5—1,0, свободный цианид калия <0,3, свободный этилендиамин 25—50, при 55—65°C, pH=7,5—8,0, J_к=0,3÷0,5 А/дм², платиновых анодах [12].

Сплавы золота с серебром и медью. Сплавы нашли широкое применение в радиотехнике. Их наносят на детали, работающие на трение или запрессовываемые в различные пластмассы. Сплавы из электролитов, содержащих, г/л: дицианоаурат калия 4—7, дицианоаргентат калия 0,1—0,5, трицианокупрат калия 2,5—4,0, свободный цианид калия 50—70, карбонат калия <60, осаждают при 15—25°C, J_к=0,2÷0,3 А/дм², золотых анодах.

Покрытие содержит 97—98 % золота, 1—1,5 % серебра и 0,5—1 % меди. Твердость таких покрытий 1,2—1,4 ГПа, износостойкость в 2—3 раза выше, а удельные и переходные электрические сопротивления почти такие же, как и у чистого золота [31].

ТАБЛИЦА 95

С СУРЬМОЙ И РЕЖИМЫ
РОЛИЗА

Sb, % (в сплаве)	Материал анодов
1,5	Сталь 12Х18Н9Т с золотом
0,5	Золото
1,5	—

10.7. СПЛАВЫ ХРОМА

Сплавы хрома с железом и кобальтом, стойкие к окислению и жаростойкие, осаждают из электролитов на основе трехвалентных соединений хрома.

Сплавы хрома с железом осаждают из электролита состава, г/л: основная соль сульфата хрома 450, сульфат железо-аммония 13,5, сульфат магния 20, сульфат аммония 100, жидкое стекло 1,0, глицин 0,5—3,0, при 50—60 °C $I_k = 21 \div 28$ А/дм², pH=0,8 ± 1,3; анодах графитовых или из сплава хрома с железом. Покрытие содержит до 15 % железа.

Сплавы хрома с кобальтом осаждают из хлоридного электролита состава, г/л: кобальт (в пересчете на металл) 2,5—10, хром (в пересчете на металл) 40—50, цитрат натрия 25, соляная кислота 60, при 50 °C, $I_k = 50 \div 80$ А/дм², pH=1—1,0, графитовых анодах.

При содержании кобальта 10 г/л и хрома 40 г/л осаждается сплав, содержащий 7,5 % хрома, а при содержании кобальта 25 г/л и хрома 4,75 г/л — сплав, содержащий 60 % хрома.

Тройной сплав Cr—Ni—Fe типа коррозионностойкой стали 18/9 осаждают из хлоридного или сульфаминного электролита.

Хлоридный электролит состава, г/л: хлорид хрома (звсая модификация) 150—200, хлорид никеля 25,50, хлорид железа 12—20, цитрат натрия 50—70, хлорид алюминия 130, осаждают при 30 °C, $I_k = 25 \div 30$ А/дм², pH=0,2—0,3.

Для улучшения физико-механических и коррозионных свойств покрытия необходимо отжигать полученный осадок при 1100 °C. При этом повышается износостойкость покрытия, микротвердость составляет 5,8—6,0 ГПа, коррозионная стойкость близка к стойкости стали 1X18H9T [11, 12].

Тройной сплав осаждают из сульфаминного электролита состава, г-экв/л: хром 2,0, никель 0,4—0,6, железо 0,2—0,3, сульфаминовая кислота 2,6—2,9, гликокол 0,27 при 20—40 °C, $I_k = 5 \div 12$ А/дм², pH=1,5 ± 1,7.

Покрытие термообрабатывают при 800—850 °C в течение 20 мин. Для повышения коррозионной стойкости покрытие пассивируют в растворе, содержащем, г/л: хромовый ангидрид 150, ортофосфорную кислоту 85, при комнатной температуре в течение 10—30 с. Защитные свойства пассивированных покрытий Cr—Ni—Fe не уступают многослойным покрытиям Ni—Cu—Ni—Cr.

Сплавы хрома с молибденом, ванадием и ниобием имеют износостойкость в 1,5—2,0 раза большую, чем у обычных хромовых покрытий. При высокой износостойкости они также высоко пластичны, что позволяет использовать покрытия этими сплавами при работе в жестких условиях; больших динамических нагрузках, в узлах трения, в агрессивных средах.

Сплавы хрома с молибденом осаждают из электролита состава г/л: хромовый ангидрид 250, серная кислота 2,5 молибденовая кислота 30 (ее можно заменить молибдатом аммония 100 г/л, при этом содержание молибдена в покрытии повысится) при 30—60 °C, $I_k = 30 \div 40$ А/дм².

Сплавы хрома с ванадием твердостью 7—9 ГПа осаждают из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид 250, серная кислота 2,5, ванадиевая кислота 30 при 50—70 °C, $I_k = 40 \div 100$ А/дм².

Сплавы хрома с ниобием твердостью 4,5—5,5 ГПа осаждают из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид 200—300, ниобиевая кислота 3—4, плавиковая кислота 15—20, фторид аммония 0,5—3,0 при 30—70 °C, $I_k = 20 \div 70$ А/дм².

Сплавы хрома с молибденом и ванадием (Cr—Mo—V) твердостью 10—12 ГПа осаждают из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид 250, серная кислота 2,5, молибденовая кислота 30, ванадиевая кислота 15—20 при 50—70 °C, $I_k = 40 \div 150$ А/дм².

10.8. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Электроосаждение чистых вольфрама и молибдена из водных растворов затруднено (они выделяются, как правило, в виде оксидов). Однако их без затруднений осаждают из водных растворов в виде сплавов. Наиболее распространено осаждение сплавов вольфрама и молибдена с никелем, кобальтом и железом.

Покрытия сплавами вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом химически стойки, отличаются высокими твердостью и износостойкостью [11, 12].

Для осаждения сплавов вольфрама с 67—90 и 6—53 % никеля соответственно используют

электролит 1, содержащий, г/л, вольфрамат натрия 68 (в пересчете на металл), сульфат никеля 18 (в пересчете на металл), цитрат натрия 200, хлорид аммония 50, при 90 °C, $I_k = 20$ А/дм², pH=8,5, вольфрам никелевых анодах;

электролит 2, содержащий, г/л, вольфрамат натрия 1—150 (в пересчете на металл), хлорид никеля 6—9, цитрат аммония 12, пиррофосфат натрия 28—425, при 30—90 °C, $I_k = 3$ А/дм², pH=7,7 ± 10, вольфрам-никелевых анодах.

Для осаждения сплавов молибдена с 70—80 и 65—99 % никеля соответственно используют

электролит 3, содержащий сульфат никеля 4 г/л (в пересчете на металл), ангидрид молибдена 12 г/л (в пересчете на металл), сегнетову соль 200 г/л, аммиак до pH=10, при 25—40 °C, $I_k = 7 \div 10$ А/дм², pH=10—10,5, анодах из сплава никеля с 30 % молибдена,

электролит 4, содержащий, г/л: сульфат никеля 40—45 (в пересчете на металл), молибдат натрия 0,1—10, пиррофосфат натрия 160—180, хлорид аммония 20—30, при 40 °C, $I_k = 1 \div 5$ А/дм², pH=8,5—9,0, никель-молибденовых анодах.

Из сплавов вольфрама и молибдена с металлами группы железа наибольший практический интерес представляют сплавы вольфрама с кобальтом, отличающиеся твердостью и износостойкостью, особенно при высоких температурах, а также высокими магнитными характеристиками.

Покрытия вольфрамкобальтовыми сплавами могут заменять твердые хромовые покрытия, причем их твердость после термообработки при 600 °C в течение 1 ч возрастает в ~2 раза. Электролитические сплавы вольфрама с кобальтом характеризуются высокой химической стойкостью: в азотной кислоте он растворяется в 2,2 раза медленнее никеля и в 14 раз медленнее кобальта, в серной кислоте его коррозионная стойкость в 3,6 раза выше, чем никеля и в 32 раза больше, чем кобальта.

Сплавы, содержащие 35—55 % вольфрама, можно получить из аммиачных и аммиачно-цитратных электролитов. Для получения сплава, содержащего 35 % вольфрама, применяется электролит, содержащий, г/л: вольфрам 10, кобальт 10, сульфат аммония 250—300, едкий натр 18 и аммиак 25 %-ный 120 мл/л. Электролит ведут с вольфрамowymi, кобальтовыми анодами или анодами из их сплава при 50—60 °C и $I_k = 8 \div 12$ А/дм². Вольфрам вводят в электролит в виде вольфрамата натрия, кобальт — в виде его сульфата.

Сплав 19—30 % вольфрама с кобальтом можно осаждать из раствора

фосфатного электролита, содержащего г/л: вольфрамат натрия 18, хлорид кобальта 6, пирофосфат натрия 60, цитрат аммония 11 при 40°C, $J_k = 0,5 - 6,0$ А/дм², pH=9,1 [11, 12].

Для осаждения сплавов молибдена с кобальтом применяют сульфатные, аммонийные, цитратные, тартратные, пирофосфатные и другие электролиты. Для осаждения сплава с высокими магнитными характеристиками применяют электролит, содержащий, г/л: сульфат кобальта 125, молибдат натрия 0,1—10,0, сульфат магния 100, борную кислоту 30, цитрат натрия 2—50, при 20—60°C, $J_k = 0,5 - 40$ А/дм². Осадки содержат от 0 до 20 % молибдена [16].

Сплавы вольфрама и молибдена с железом характеризуются высокой твердостью и износостойкостью. Микротвердость сплава 54 % вольфрама с железом 4,8 ГПа, а сплава 88 % вольфрама с железом 8,7 ГПа [11, 12].

Для осаждения сплавов вольфрама с 40—70 и 20—30 % железа соответственно используют:

электролит 1, содержащий г/л: вольфрамат натрия 42—45, сульфат железа (II) 10, лимонную кислоту 66 и аммиак до pH=8, при 70°C, $J_k = 5$ А/дм², pH=8;

электролит 2, содержащий, г/л: вольфрам (мет.) 45, сульфат железа (II) 25, хлорид аммония 300, сегнетову соль 150, при 70°C, $J_k = 5 - 10$ А/дм².

Для осаждения сплавов молибдена с 45—70 и 90 % железа соответственно используют:

электролит 3, содержащий, г/л: сульфат железа 2—10, молибдат натрия 30, лимонную кислоту 20 и аммиак до pH=6—9, при 45—70°C, $J_k = 0,7 - 1,0$ А/дм²;

электролит 4, содержащий, г/л: хлорид железа 28, молибдат аммония 8, фторид аммония 88—90, сульфат аммония 2, при 18—50°C, $J_k = 3 - 20$ А/дм², pH=1.

Коррозионностойкие сплавы вольфрама с хромом (весьма стойкие к действию соляной, азотной, серной и плавиковой кислот) осаждают из электролита, содержащего, г/л: хромовый ангидрид 200, сульфат аммония 2,5—3,0, вольфрамовой ангидрид 100, цитрат аммония 300, при 70°C, pH=7—8, $J_k = 2 - 3$ А/дм². Осадки получаются блестящими, без трещин. Твердость покрытия из сплава 0,5 % вольфрама с хромом достигает 15 ГПа [12].

10.9. СПЛАВЫ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Покрывают сплавы никеля с кобальтом применяют в основном в качестве магнитотвердых и для получения матриц для литья и прессования изделий из пластмасс.

Магнитотвердые покрытия сплавами никеля с кобальтом по величине коэрцитивной силы располагаются в следующем порядке: из сульфаминных электролитов получают покрытия с коэрцитивной силой до 40 кА/м, в сульфатных — до 24 кА/м, в хлоридных — до 17,0 кА/м, во фторборатных — до 16 кА/м. На магнитные характеристики большое влияние оказывает состав сплава (оптимальное содержание никеля в сплаве 30 %), pH=4,0 и температура (40—50°C) электролита [11, 12].

Из органических добавок, способствующих увеличению содержания никеля в сплаве (до 30 %), используют соединения с тиокетонной группой (тиомочевину и ее производные, тиосемикарбазид и др.). Применяют также роданид калия. Магнитные характеристики улучшают, используя при электролизе реверсивный ток.

Для осаждения сплавов никеля с кобальтом используют электро-

литы, содержащий, г/л: сульфат никеля 130—140, сульфат кобальта 110—120, борную кислоту 20—30, хлорид калия 10—15, при 40—60°C, $J_k = 1 - 2$ А/дм², pH=4—5 (в сплаве содержится 65—85 % кобальта);

сульфаминный, содержащий, г/л: сульфамат никеля 225, сульфамат кобальта 225, борную кислоту 30, хлорид магния 15, при 18—25°C, $J_k = 1 - 3$ А/дм², pH=2—4 (в сплаве содержится 80 % кобальта);

хлоридный, содержащий, г/л: хлорид никеля 30—40, хлорид кобальта 10—20, хлорид аммония 100—120, уротропин 40—60, при 18—25°C, $J_k = 1 - 10$ А/дм², pH=5,9; 6,9 (в сплаве содержится 10—60 % кобальта).

Сплавы никеля с железом используют в качестве магнитомягкого материала. Сплавы на основе железа с низким (4 %) содержанием никеля применяют при постановлении изношенных деталей.

Для электроосаждения железоникелевых покрытий используют сульфатные, хлоридные, сульфатнохлоридные, сульфаматные и пирофосфатные электролиты.

На магнитные свойства значительно влияют плотность тока и температура электролита. С увеличением плотности тока и уменьшением температуры коэрцитивная сила, остаточная индукция и коэффициент прямоугольности электроосажденных сплавов никеля с железом возрастают [12].

Для осаждения сплава с содержанием 80 % никеля и 20 % железа используется электролит состава, г/л: сульфат никеля 60, сульфат железа 2, борная кислота 25, сахарин 0,8, лаурилсульфат натрия 0,4 с pH=1,8—2,0.

Недостатки сульфатного электролита — повышенная хрупкость покрытий и не очень хорошая адгезия. Поэтому его заменяют пирофосфатными электролитами состава, г/л: хлорид никеля 65—75, хлорид железа 2, 3, пирофосфат калия 300—350, салицилат натрия 10—30 при 18—25°C, $J_k = 0,5 - 5,0$ А/дм², аноды из платинированного титана, графита [11, 12].

Для осаждения сплавов, содержащих 4 % никеля, используют электролит состава, г/л: хлорид железа 730, сульфат никеля 55, тартрат натрия 2,5, перманент 0,5 при 85—90°C, $J_k = 10$ А/дм², pH=0,5—0,7, аноды из железа армо. Твердость покрытий может достигать 7 ГПа, толщина 0,5—1,0 мм [12].

Кроме сплавов никеля с железом в качестве магнитомягких используют также сплавы никеля с железом и кобальтом, никеля с железом и фосфором, никеля с железом и молибденом.

Для осаждения никель—железо кобальтовых сплавов используют электролит состава, г/л: сульфат никеля 42 (в пересчете на металл), сульфат железа 13 (в пересчете на металл); сульфат кобальта 5 (в пересчете на металл), борная кислота 30, сульфат магния 30, цитрат натрия 20, сегнетова соль 30, аскорбиновая кислота 0,5, аминокислота лимонная 7,5 при 40°C, $J_k = 2$ А/дм², pH=3, аноды из ковра. Состав осажденного сплава соответствует ковару 29НК.

Высокими механическими и магнитными характеристиками обладают никель—и кобальтжелезосмаргонцевые сплавы. Их осаждают в сульфатном электролите состава, г/л: сульфат марганца 100, сульфат аммония 75, сульфат никеля 1—24, сульфат железа (III) 9—25, кислота лимонная 4—20 при $t < 80^\circ\text{C}$, $J_k = 12 - 15$ А/дм², pH=2,5—7,0. Содержание марганца в сплаве не превышает 10—12 %. Эффективные добавки в электролите — сахарин и селенат аммония, увеличивают выход по току и снижают внутренние напряжения.

Для осаждения кобальтжелезосмаргонцевого сплава используют сульфатно-аммонийный электролит состава, г/л: сульфат марганца 100—

200, сульфат аммония ≤ 24 , сульфат железа (III) ≤ 45 , сульфат аммония 50—150, лимонная кислота 4—27 при 30—77°C, $J_k = 1 \div 3$ А/дм², pH—2,3—6,2. Сплав содержит 19—69 % кобальта, 24—70 % железа и ≤ 3 % марганца. Добавки сахара и селената аммония уменьшают наводороживание покрытий [11, 12].

Сплавы никеля с титаном более коррозионно стойки по сравнению с чисто никелевыми покрытиями. Эти сплавы осаждают из электролита состава: титан 72 г/л, хлорид никеля 120 г/л, борфтористоводородная кислота 500 мл/л, глицерол 70 мл/л, лаурилсульфат натрия 50 г/л, этиловый спирт 50 мл/л, при 18—25°C, $J_k = 5 \div 10$ А/дм², никелевых анодах. Сплав содержит до 6 % титана. Электролит готовят, растворяя титан в борфтористоводородной кислоте, и затем в ванну добавляют раствор хлорида никеля и остальные компоненты.

Железотитановые покрытия можно с успехом использовать для восстановления изношенных деталей. С этой целью применяют электролит, состава, г/л: сульфат железа (III) 50, хлорид железа 100—150, оксид титана 15—20, сульфат аммония 100—150 при 30—40°C, $J_k = 20 \div 30$ А/дм², pH—0,8—1,0, аноды из малоуглеродистой стали или железа в чехлах из стеклоткани [11, 12].

Сплавы никели с ренгем отличаются повышенной твердостью и износостойкостью. Их осаждают из электролита состава, г/л: перенат калия 3—5, сульфат никеля 15—20, сульфат аммония 200 при 18—25°C, $J_k = 10$ А/дм², pH=3, свинцовых анодах. Содержание рения в сплавах 8—10 %. При изменении концентрации основных компонентов (перената калия до 15 г/л, сульфата никеля 2—3 г/л) содержание рения в сплавах можно увеличить до 80—90 %. Эти сплавы по антикоррозионной стойкости значительно превосходят чистый рений, по жаростойкости почти не уступают рению, а по твердости (20 ГПа) превосходят последний.

Наводороживание никельрениевых покрытий в 40—100 раз ниже, чем у чистого рения.

Сплав кобальта с рением осаждают из электролита состава, г/л: перенат аммония 1—10, сульфат кобальта 30—100, сульфат аммония 30—70 при 45—65°C, pH=3÷5, $J_k = 0,5 \div 5,0$ А/дм².

Сплавы железа с рением осаждают из электролитов состава, г/л: сульфат железа (III) 60, перенат калия 0,1—10, сульфат аммония 60, серная кислота до pH—2,2—2,3 при 18—25°C, $J_k = 3$ А/дм². Содержание рения в сплавах можно изменять от 1 до 58 % [11, 12].

Антифрикционные сплавы никеля с индием осаждают из электролита состава, г/л индий (на металл) 0,8—1,0, никель (на металл) 100—110, сульфаминовая кислота 50—55, при 18—25°C, $J_k = 5 \div 8$ А/дм². Сплав содержит 4—10 % индия. Микротвердость сплава 5,5—6,0 ГПа, коэффициент трения по стали 0,13—0,15. Для осаждения сплавов, содержащих 20—35 % индия, используют электролит состава, г/л: сульфат никеля 40, сульфат индия 4, сульфат аммония 20, натрий виннокислый 50, аммиак 250, при 18—25°C, $J_k = 0,5 \div 2,0$ А/дм², pH=9,0÷10,5.

Разработаны также электролиты для осаждения сплавов шихты с молибденом, ниобием и металлами платиновой группы (платиной, палладием, родием, рутением, осмием) [6, 11, 12, 43].

Метод получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) заключается в том, что вместе с металлом из гальванической ванны на детали осаждают неметаллические частицы: карбиды, бориды, оксиды, сульфиды, порошки полимеров и т. д. Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу существенно изменяет свойства покрытий и весьма увеличивает их износостойкость [35].

КЭП по своим уникальным свойствам представляют значительный интерес в машино- и приборостроении, ремонтном производстве. Однако широкое распространение КЭП в промышленности сдерживается недостаточной разработкой технологии получения стабильных покрытий с заданными свойствами.

Наиболее часто КЭП получают из суспензий, содержащих твердую фазу и количество 50—200 г/л. КЭП обычно осаждают при непрерывном перемешивании суспензии, в результате чего частицы второй фазы постоянно находятся во взвешенном состоянии, и осаждение идет быстрее. Выбор способа перемешивания определяется формой изделия, условиями электролиза и экономической целесообразностью. Перемешивание может осуществляться как механически, так и с помощью воздуха, а также циркулирующей электролита.

В качестве веществ второй фазы наиболее часто применяют корунды, карборунды, бориды, нитриды бора, нитрид кремния, селениды молибдена, тантала, сульфиды молибдена и вольфрама, графит, фталодидан меди.

На состав КЭП большое влияние оказывает концентрация частиц и ионный состав электролитов. Однозначного влияния pH электролитов на состав КЭП не обнаружено. Существенно влияют на состав КЭП температура, плотность и форма тока. В большинстве случаев при повышении плотности тока наблюдается активный захват частиц растущим покрытием. При повышении температуры включение мелких частиц в покрытие увеличивается. Предложен ряд моделей и расчетов составов КЭП [7, 35].

11.1. КЭП НА ОСНОВЕ МЕДИ

У композиционных покрытий на основе меди физико-механические характеристики (твердость, износостойкость, прочность при высоких температурах) выше, чем у чисто медных покрытий. КЭП на основе меди получают из кислот (сульфатных, фторборатных) или щелочных (пирофосфатных, этилсульфаминных) электролитов [35].

Сульфатный электролит состава, г/л: сульфат меди 200, серная кислота 50 с pH=0,6÷1,0 используется при 20°C, $J_k = 5$ А/дм².

Фторборатный электролит состава, г/л: фторборат меди 220, борфтористоводородная кислота 3, борная кислота 15 с pH=1,2 используется при 20°C, $J_k = 10$ А/дм².

Пирофосфатный электролит состава, г/л: сульфат меди 35, пирофосфат натрия 140, гидрофосфат натрия 95, сегетова соль 25 с pH=7,8 используется при 50°C, $J_k = 2$ А/дм².

Этилсульфаминный электролит состава, г/л: сульфат меди 125, этилсульфамин 60, сульфаты натрия и аммония по 60 с pH=7,8, используется при 20°C, $J_k = 2$ А/дм².

КЭП медь—корунд характеризуются повышенной твердостью и износо- и жаростойкостью. Эти покрытия обычно осаждают из сульфат-

ного электролита. При введении в электролит белое корунда до 200 г/л получают покрытия с повышенным блеском, содержащие 0,2–0,3 % (по массе) его частиц. Серый корунд имеет большую тенденцию к включению в осадок, он может включаться в количествах от 0,5 до 2,8 % (по массе) в зависимости от концентрации в суспензии и марки корунда [35].

Введение в электролит разных органических добавок в количестве 0,01–0,1 г/л изменяет содержание корунда в осадке следующим образом: если из раствора без добавок включается 0,7 % корунда, то из растворов с добавками цистина, глицина, декстрина, желатина — 0,4–0,6 %, с добавкой тиомочевны — 7,3 %, аллитииомочевны — 5,5 %. Увеличение включений в осадках меди в присутствии блескообразователей приводит к небольшому повышению твердости, значительному (в 2–2,5 раза), повышению износостойкости покрытий, но снижению их блеска. Во фторборатных электролитах при получении покрытий высокого качества включение частиц корунда было незначительным (0,5–1,5 %). Высокое содержание корунда в осадках характерно для осаждения меди в пирофосфатных и этилендиаминных электролитах. В этих электролитах при введении в суспензию порошка корунда в количестве 200 г/л можно получить количество включений в осадок >12 % (по массе). Твердость при этом увеличивается более, чем вдвое и достигает 3,5 ГПа, а износ уменьшается в 3–3,5 раза. КЭП на основе меди наряду с высокой твердостью и износостойкостью характеризуются повышенной прочностью, особенно при высоких температурах. КЭП медь корунд медленнее окисляется (в 1,5–2 раза) и поэтому обладает повышенной жаростойкостью. Кроме того, электроэрозионная стойкость композиций медь—корунд выше, чем чистой меди, и они могут применяться в электротехнической промышленности. Частицы сульфата бария мельче, чем корунда, сравнительно легко включаются в осадки меди. Сульфат бария в медных покрытиях способствует сохранению их гладкости, предупреждает сваривание и налипание движущихся контактов, облегчает их скольжение [35].

Стимулирующее действие на включение сульфата бария в медные осадки оказывают различные аминосоединения, причем вещество оказывается тем эффективнее, чем больше его молекулярная масса и чем

больше в нем аминогрупп. Лучшие стимуляторы осаждения — полиамин и поливинил. При увеличении с 0,001 до 0,1 г/л содержания в сульфатном электролите меди тетраэтиленпентамина содержание сульфата бария в медных осадках увеличивается с 3,5 до 5,5 % (по массе). Максимальное количество включений сульфата бария (5,5 %) получают при введении в электролит 0,5 г/л этилендиамина или 0,05 г/л этилендиаминтетрауксусной кислоты [35].

Композиционные покрытия медью с оксидами цинка (псевдолатуны) от серого до темно-розового цвета осаждаются из щелочно-глицеринных и щелочно-тарtratных электролитов (табл. 96), в которых цинк включается в осадок в виде мелкодисперсного оксида. Осадки из таких электролитов характеризуются высокими антифрикционными свойствами при сухом трении по стали.

11.2. КЭП НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Никель наиболее часто служит матрицей для КЭП, так как он обладает средством к большому числу частиц, применяемых в качестве второй фазы и легко образует с ними покрытия. КЭП на основе никеля характеризуются высокими физико-химическими свойствами: повышенной твердостью и прочностью, коррозионной стойкостью в щелочных, слабых кислотах растворов и атмосфере [35]. Для осаждения КЭП на основе никеля в основном используются сульфатно-хлоридный и сульфатный электролиты, составы которых приведены в табл. 97 [35].

ТАБЛИЦА 97
СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИВЕЛИРОВАНИЯ И РЕЖИМЫ
ОСАЖДЕНИЯ КЭП

Электролит	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$	H_2BO_3	pH	t, °C	J_{K} , А/дм ²
Сульфатно-хлоридный	300	60	—	30	3,5–4,5	46–60	5
Сульфатный	—	40–60	250–400	30–40	4,5–5,2	60	10

Сульфатный электролит рекомендуется применять для нанесения покрытий с малыми внутренними напряжениями и большой скоростью осаждения. Перемешивать суспензию можно ультразвуковой мешалкой, пропуская воздух или инертный газ, качанием, циркуляцией и другими известными способами.

В этих электролитах в никелевую матрицу можно включать частицы карбида кремния, корунда, нитрида бора, карбида вольфрама, бориды циркония, карбида титана, карбида циркония, нитрида кремния и др.

Кроме применяющихся сульфатно-хлоридных и сульфатных электролитов для осаждения КЭП используют следующие электролиты суспензии.

Электролит 1, содержащий, г/л: сульфаты никеля 160, 230, магния 10–20, муравьиную кислоту 60–80, применяют при осаждении никеля с дисульфидом молибдена и вольфрама, корундом, диоксидом циркония, карбидом вольфрама, алмазным порошком,

ТАБЛИЦА 96
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ С pH=14 И РЕЖИМЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДЬЮ С ОКСИДАМИ ЦИНКА

Электролит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ZnO	NaOH	$\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	t, °C	J_{K} , А/дм ²	Катодный выход по току, %	Сдв, % в осадке
Щелочно-глицеринный	32	10	100	—	30	20	0,25–1,5	95–100	57–95
Щелочно-тарtratно-глицеринный	32	10	100	280	30	20	0,25–2,0	72–90	40–72
Щелочно-тарtratный*	32	10	100	280	—	50	0,5–2,0	84–87	70–82

* Содержит натрий-титанат тарtrat 40 г/л

электролит 2, содержащий, г/л: сульфат никеля 300—400, фосфат натрия 15—20, ортофосфорную кислоту 60—70 и этиловый спирт 15—20, используют при соосаждении никеля с дисульфидом молибдена, карбидом вольфрама, боридами циркония и гафния.

Электролит 3, содержащий, г/л сульфат никеля 240—250, хлорид никеля 25—30, аммоноуксусную кислоту 15—20, и электролит 4, содержащий, г/л сульфат никеля 180—200, хлорид никеля 25—35, гипофосфит натрия 5—10, ортофосфорную кислоту 30—40, применяют, соосаждая никель с дисульфидом молибдена.

Электролит 5, содержащий, г/л: хлорид никеля 200, гипофосфит натрия 200, соляную кислоту 200, используют при получении КЭП на основе никеля с включениями борида циркония.

Композиционные покрытия на основе никеля можно классифицировать по назначению как износостойкие, антифрикционные, жаростойкие, коррозионностойкие, абразивные.

Износостойкие КЭП. При полужидкостной смазке износостойкость КЭП на основе никеля в результате включения в его состав оксида циркония или корунда возрастает в 1,5—2,5 раза. При включении в никелевые осадки 9—12 % (объем) карбидов титана, вольфрама или хрома износостойкость их возрастает в 20—50 раз (по результатам испытаний на машине трения по схеме вал—втулка).

При работе в маслах КЭП на основе никеля характеризуются более высокими давлениями схватывания, чем чисто никелевые покрытия.

Покрытие	Никелевое	Никелькорундовое	Никелькарбидкремниевое	Никелькарбидвольфрамовое	Хромовое
Давление схватывания, МПа . . .	15	61	204	258	335

Никелькарбидкремниевые КЭП применяют вместо хромового на металлах, лезвиях, ножах. Значительное повышение износостойкости в условиях трения без смазочного материала наблюдается при введении в никелевые осадки карбидов вольфрама и титана, диоксида циркония, боридов гафния и циркония. В этом случае диспersionная фаза снижает износ никелевых покрытий в 2,5—5,0 раз по сравнению с чисто никелевыми и алмазическими покрытиями.

Пс износостойкости КЭП на основе никеля не уступают закаленным углеродистым, конструкционным и легированным сталям [35].

Антифрикционные КЭП. В качестве второй фазы в таких покрытиях используются частицы графита, дисульфида молибдена, нитрида бора, фтористая меди, цементной пыли и других веществ.

Антифрикционные износостойкие покрытия с включением частиц 0,2—3,0 % (по массе) получают из электролита с pH = 1,8, содержащего, г/л: сульфат никеля 300, хлорид натрия 20, сульфат натрия 70, борную кислоту 30, графит 1—50, при $J_a = 2 \text{ А/дм}^2$. Твердость покрытий мало меняется с включением частиц графита, но износ при сухом трении снижается в 5—10 раз по сравнению с чисто никелевыми покрытиями [35].

КЭП с дисульфидом молибдена получают из сульфатно-хлоридного электролита никелирования с концентрацией частиц 100 г/л. Износ таких покрытий в несколько раз ниже чисто никелевых [35].

КЭП с нитридом бора получают из сульфатного или сульфатно-хлоридного электролита. Частицы нитрида бора в количестве 1—2 % (по массе) повышают твердость покрытия на 0,5 ГПа и уменьшают коэффициент сухого трения с 0,15—0,30 до 0,14—0,22 [35].

Введение цементной пыли в качестве второй фазы в КЭП на основе никеля значительно (с 0,19—0,30 до 0,05—0,06) уменьшает коэффициент сухого трения покрытия по стали и повышает износостойкость трудных поверхностей.

Поликомпозиционные никелевые покрытия получают из тех же электролитов, что и КЭП. Вводя в композиции с частицами корунда, карбидов титана и вольфрама, боридов циркония и гафния, повышающих износостойкость покрытий, частицы дисульфида молибдена, стабилизируют процессы трения и износа.

Поликомпозиционные покрытия никель-корунд дисульфид молибдена, никель-карбид титана дисульфид молибдена, никель-борид циркония-дисульфид молибдена по износостойкости превосходят композиции на основе железа и закаленные стали 30ХГТ, У10, У12А, 40Х, П18. Коэффициент трения их ниже, чем композиций без включения дисульфида молибдена [7].

КЭП с абразивными свойствами. Одними из первых КЭП были получены при создании абразивного инструмента. Изготавливая алмазный инструмент, используют стандартные электролиты с алмазным слесом, или постепенно с извешенным в них порошком, в которые погружают инструмент.

Алмазные шлифовальные слесы получают в электролите — суспензии при периодическом взмучивании частиц алмазов (диам. 60—200 мкм). Электролиз проводят при 70°C, $J_a = 3 \div 10 \text{ А/дм}^2$, pH = 1,7 ± 2,5.

Никель — лучший цементатор частиц алмаза. Усилие отрыва частиц от никеля в 1,5—2,0 раза больше, чем от меди или от хрома. Затвердевание алмазных зерен в покрытиях улучшается термической обработкой при 350—420°C. На основе КЭП никеля с алмазом создан разнообразный инструмент: сверла, алмазные крутки и ленты, буры, дисковые резцы и т. п.

Шлифовальные крутки и ленты с абразивными свойствами производят, включая в никель частицы карбонида. Наносят покрытия в сульфатно-хлоридном электролите при 45—50°C, $J_a = 5 \div 10 \text{ А/дм}^2$, pH = 1,2 ± 1,3. Частицы размером 80—100 мкм взмучивают сжатим воздухом и течение 2 мин после каждых 12—17 мин электролиза. Конденсация частиц в электролите суспензии 2—4 г/л [35].

Жаростойкие КЭП. Жаростойкость покрытий, содержащих 0,2—0,6 % (по массе) корунда или диоксида титана, при 15—20 % повышается по сравнению с чисто никелевыми покрытиями на $t = 1000^\circ\text{C}$ [35]. Большое содержание включений приводит к увеличению окисления покрытия.

Коррозионностойкие КЭП. Наибольшее количество исследований и разработок посвящено созданию коррозионностойких КЭП на основе никеля. При наличии композиционного слоя в отличие от обычных многослойных покрытий коррозионный процесс локализуется на поверхности изделия. Покрытия такого типа делятся на глянцевые шелковистые («Сатин», «Атлас» или «Сатинил») и «Сил».

Покрытия «Сатин» получают, осаждавая блестящий никель на заранее отгрунтованную поверхность или используя ванны блестящего никелирования со внешними частицами. Коррозионная стойкость хромированных никелевых покрытий «Сатин» выше, чем покрытий на основе блестящего никеля магового никеля. Покрытия «Сатин» осаждают из разных электролитов никелирования, содержащих порошки корунда, диоксида титана, диоксида кремния, смеси дисперсных частиц фторида калия с на, циркония или кремния, смеси дисперсных частиц фторида калия с на, карбонатами никеля, бария или стронция при содержании их в суспензии от 10 до 200 г/л. В слове никеля содержится ~2,5 % включений. В качестве второй фазы применяют также порошки органических полимеров [35].

11.3. КЭП НА ОСНОВЕ ХРОМА

Получение КЭП на основе хрома связано с рядом трудностей. Для получения КЭП необходим высокий катодный выход по току, чего нет при хромировании. Бурно выделяющийся на катоде водород затрудняет внедрение частиц, особенно крупных, в покрытие. По-видимому, барьером, препятствующим проникновению частиц в хромовое покрытие, является прикатодная пленка из продуктов восстановления шестивалентного хрома и компонентов раствора. Возможно, затруднение образования КЭП связано с плохой смачивающей способностью мetailлического хрома. Лишь при определенных условиях электролиза удается получить композиционные покрытия на основе хрома с содержанием второй фазы до 2 % (по массе). Для получения КЭП на основе хрома применяют электролиты стандартные (без добавок, с добавками хромпротекта или фторида натрия, разбавленный), тетракарбонатный и саморегулируемый. При введении в стандартный электролит 200 г/л корунда КО-7 с повышением температуры количество частиц в покрытии увеличивалось с 0,3—0,5 до 1,3—1,8 % (по массе). Увеличению частиц в осадке способствует добавление фторида натрия. В результате твердость таких покрытий повышается на 10—30 %.

При использовании в качестве второй фазы порошка диоксида титана (с частицами величиной ~0,1 мкм) были получены гладкие и толстые покрытия, содержащие <1 % (объем.) диоксида титана, исключительно высокотвердые 15,5—23,0 ГПа [35].

Покрытия с ценными свойствами можно получить из ванны состава, г/л: хромовый актирид 150, серная кислота 0,5—1,3, диоксид хрома (аморфный) 0,25—0,45 при 40—75°C, $J_k=50$ А/дм², U—3—9 В. Процесс длится до 3,5 ч. Дисперсность частиц кремнезема 0,01—0,02 мкм. Покрытия могут быть нанесены непосредственно на алюминий и другие легкаассивирующиеся металлы и сплавы. После легкого полирования покрытие становится блестящим, не корродирует и не отслаивается при испытаниях в течение сотен часов в камере солевого тумана. Твердость покрытий после 3-ч выдержки при 1100°C составляет 23 ГПа [35].

Высокотемпературное покрытие хромом с боридом циркония получают из стандартной ванны хромирования, содержащей от 10 до 60 % порошка борида циркония с частицами величиной 1—4 мкм. При образовании суспензии происходит обесбурный нагрев. Электролиз ведут при $J_k=32-54$ А/дм² в течение 2,5 ч. Покрытие стойко при 2000—2500°C [35].

Для повышения износостойкости деталей машин применяют КЭП на основе хрома с включениями сульфидов цинка или кадмия не по всей толщине осадка, а только в его поверхностном слое: после осаждения 20-мкм слоя хрома в ванну вводят сульфид 10—50 г/л и ведут процесс при перемешивании и высокой (600 А/дм²) катодной плотности тока. Поверхностный хромсульфидный слой является приработочным для трущихся деталей машин. Введение в электролит ПАВ «Прогресс» или «Хроми» способствует некоторому увеличению содержания частиц в осадке, но твердость покрытий при этом снижается [35].

11.4. КЭП НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Включение в железные осадки корунда значительно повышает их твердость, снижает внутренние напряжения.

Нанесение КЭП железом—корунд из электролита с pH—1, содержащего, г/л: хлорид железа 700; порошок корунда 100, при 40°C, сопровождается включением значительного количества второй фазы. Оптимальное содержание включений 6—11 % (по массе): износостойкость

покрытий увеличивается в 4—5 раз, а коэффициент трения в столько же раз уменьшается. Такие покрытия рекомендованы для упрочнения и восстановления деталей машин. Для осаждения КЭП железом—корунд с содержанием включений 2—7 % (по массе) в широком диапазоне условий электролиза применяют электролит, с pH=0,5—2,0, содержащий, г/л хлорид железа 270, хлорид марганца 100, корунд М5 100, при включении частиц корунда во многих случаях уменьшается трещиноватость железных покрытий, вследствие расклинивающего действия второй фазы на матрицу уменьшаются внутренние напряжения в осадках железа [35].

Гальванопластическую композицию железом—корунд осаждают из электролита с pH=2,0 состава, г/л: сульфат железа 500, хлорид натрия 50, корунд 50 (с частицами величиной 0,1 мкм) при 80°C $J_k=10$ А/дм². Оптимальная концентрация частиц корунда в осадке составляет 2—4 % (по массе). Твердость осадков с таким включением частиц максимальна (4—4,2 ГПа), а разрушающее напряжение при растяжении составляет 78 МПа.

При увеличении содержания частиц в осадке (>4 %) твердость и прочность покрытий снижается за счет появления участков неоднородных дислокационных напряжений. После термообработки покрытий железом—корунд при 400°C в течение 40 мин твердость их снижается на 500—600 МПа [35].

Известны композиции, содержащие 2—3,6 % (по массе) диоксида титана (рутила). Их получают из электролита—суспензии с pH—1,5—1,8 состава, г/л хлорид железа 270 и диоксид титана 50 при 40—60°C, $J_k=20-60$ А/дм² [35].

Для получения железных покрытий с высокой твердостью в электролиты—суспензии вводят бориды или соединения циркония. В результате введения боридов после осаждения и диффузионного отжига в вакууме при 900—1100°C твердость покрытий достигает 16—17 ГПа [35].

Покрытия с высокой (12—13 ГПа) твердостью и износостойкостью получают из электролитов—суспензий (табл. 98), содержащих диоксид циркония (50—100 г/л) [7].

ТАБЛИЦА 98
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ЖЕЛЕЗО—ОКСИД ЦИРКОНИЯ

Электролит	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	$Na_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	$Zr(SO_4)_2$	$t, ^\circ C$	$J_k, A/дм^2$	pH
1	300	70—80	80—90	30—50	8—10	3—4
2	300	—	80—90	25—50	4—10	2—4
3	400	70—75	—	25—50	≤10	2—4

Примечание. Электролит 2 содержит лимонную кислоту 100—150 г/л, электролит 3—сульфат алюминия 90—100 г/л.

При осаждении железа с дисульфидами молибдена и вольфрама, графитом и цементной пылью образуются антифрикционные износостойкие композиционные покрытия, в которых вторая фаза играет роль твердой смазки.

Из электролита, содержащего хлорид железа 200 г/л, нитид калия 20 г/л, и серную кислоту до pH=1,5, в результате введения в него до 60 г/л дисульфидов молибдена и вольфрама, осаждаются при 20°C и

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ДО (ЧИСЛИТЕЛЬ) И ПОСЛЕ (ЗНАМЕНАТЕЛЬ) ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК ДИСУЛЬФИДОВ

Добавки	Твердость, ГПа	Коэффициент трения	Внутреннее напряжение 1 рода, МПа	Износ, мкг/м	
				покрытия	контроля (сталь 2Х13)
MoS ₂	3,6/3,2	0,6/0,1	240/200	14/34	4,7/0,1
WS ₂	3,6/3,0	0,6/0,1	240/140	14/18	4,7/0,1

$J_k = 10$ А/дм² КЭП, изменяющие свойства железных осадков следующим образом (табл. 99) [35]

КЭП железо—графит осаждают из электролита с рН—2, содержащего, г/л: сульфат железа 110; борную кислоту 30; сульфат аммония 25 и графит 10, при 10—40 °С, $J_k = 2,5$ А/дм².

В качестве износостойких антифрикционных покрытий можно использовать КЭП железо—печенная пыль. Перед введением в электролит цементную пыль обрабатывают соляной кислотой. Содержание ее в осадках достигает 5 %

11.5. КЭП НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Композиционные покрытия на основе кобальта с включениями частиц корунда и карбида хрома характеризуются высокой износостойкостью и наносятся на детали, работающие в условиях трения скольжения.

КЭП с включениями карбида хрома оказались хороши в условиях эрозивного и вибрационного износа, особенно при повышенных температурах. КЭП с включениями α -нитрида бора—твердое смазочное вещество со слоистой структурой—являются антифрикционными покрытиями [35].

КЭП кобальт—корунд предложено осаждать из электролита с рН=—4 состава, г/л: сульфат кобальта 260, хлорид кобальта 45, борная кислота 30, корунд 25, при 40 °С, $J_k = 1-8$ А/дм². С увеличением плотности тока содержание включений корунда уменьшалось от 1,6—2,4 до 1,2—1,6 %. С повышением концентрации второй фазы в растворе—суспензии от 25 до 150 г/л содержание неметаллической фазы КЭП увеличивается до 5,3 %. При этом внутренние напряжения в осадках падают с 125 до 62 МПа, а твердость повышается [35].

КЭП кобальт—карбид хрома, осажденные в сульфатном электролите, могут содержать до 20—32 % карбида хрома и иметь микротвердость 4,6—6,0 ГПа.

КЭП кобальт— α -нитрид бора, осажденные в сульфатном электролите, могут содержать α -нитрид бора до 1 % (при концентрации его в электролите до 200 г/л). Частицы нитрида бора плохо смачиваются электролитом и вызывают вспенивание при электролизе. Для предупреждения пенообразования в электролит добавляют «Литрекс» 0,6 г/л [35].

11.6. КЭП НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

У композиционных покрытий на основе серебра по сравнению с чисто серебряными более высокие твердость и износостойкость, антифрикционные характеристики. Их применяют также для защиты серебра от потускнения. Покрытия серебром с корундом осаждают из суспензий на основе электролитов, рассматриваемых ниже [35].

В гексакиано-(II)ферратном электролите с рН=9—10, состава, г/л: хлорид серебра 40, гексакиано (II) феррат калия 200, карбонат калия 30 при $J_k = 0,5-1,0$ А/дм² и содержании порошка корунда М 10 в количестве 10 г/л осаждаются покрытия повышенной (<1,5 ГПа) твердости. При содержании в электролите корунда М 20 от 5 до 150 г/л можно получить покрытия с твердостью 1,4—1,7 ГПа, которая по мере времени. Частицы корунда оказывают также сглаживающее действие при осаждении, особенно когда их концентрация повышается. Содержание частиц в покрытии 0,5—1,2 % (по массе). Толщина покрытия 10—30 мкм. Износостойкость покрытий серебром—корунд по сравнению с чисто серебряными покрытиями выше в 2—3 раза [35].

Роданидный электролит с рН=10—11 состава, г/л: хлорид серебра 40, гексакиано (II) феррат калия 200, роданид калия 100, едкое кали 7,5, нитрат калия 40, сульфит калия 95 используют при $J_k = 0,25-1,0$ А/дм² для получения блестящих покрытий толщиной 10—20 мкм.

В цианидном электролите с рН=12, содержащем г/л: хлорид серебра 30—40, карбонат калия 100, цианид калия 60, при концентрации корунда 100 г/л, плотности тока 1—2 А/дм² осаждаются полублестящие покрытия толщиной 10—20 мкм, содержащие 0,3—0,7 % (по массе) частиц корунда, твердостью 1,3—1,6 ГПа. При низких плотностях тока включения корунда в покрытие незначительны.

Изменение концентрации серебра от 30 до 60 г/л практически не сказывается влияния на состав и твердость покрытий. Повышение концентрации свободного цианида от 20 до 80 г/л приводит к увеличению содержания частиц в покрытии и повышению его твердости. Введение в электролит органических добавок—тенинаторов, каптаска, декстрина (0,1—0,4 г/л) очень незначительно меняет содержание частиц в покрытии (на 0,1—0,2 %).

Содержание частиц корунда в покрытии мало влияет на электрические характеристики. Так, при введении 1 % (масс.) корунда в серебряное покрытие, его удельное электрическое сопротивление увеличивается всего на 5—10 %. Продолжительность пайки серебряных покрытий с корундом несколько возрастает (с 5—10 с для чистой серебряной пленки до 10—15 с для КЭП). Основными достоинствами КЭП являются корунда являются повышенное сопротивление рекристаллизации и постоянство твердости покрытия при длительном хранении [35].

Подобный электролит с рН=2,2+7,6 состава, г/л: хлорид серебра 20—25, иодид калия 400, используют для получения при $J_k = 0,25$ А/дм² КЭП толщиной 10—20 мкм, содержащих большое количество включений. При концентрации корунда в электролите от 50 до 200 г/л образуются крупнозернистые осадки с повышенной (700—800 МПа) твердостью. Количество включений в осадок при этом достигает 3—5 % (по массе). При введении в электролит корунда 5—10 г/л он включается в осадок в количестве 1—2 % (по массе), твердость при этом равна 820—840 МПа [35].

Наряду с корундом для КЭП на основе серебра используют и другие оксиды, например, бериллия и титана. КЭП в этом случае осаж-

дают из цианидного электролита. Оксид бериллия вводят в электролит в количестве 100 г/л.

Покрытие содержит 0,3–0,5 % (по массе) оксида бериллия, имеет близкое к серебру переходное сопротивление, хорошо паяется, при истирании на нем не образуются наплывы.

В случае соосаждения серебра с диоксидом титана включение TiO_2 в осадок зависит от его содержания в электролите и составляет от 2 до 5 % (по массе) при соосаждении в электролите от 50 до 200 г/л. Покрытие характеризуется повышенными твердостью (до 1,2 ГПа) и износостойкостью [35].

Для улучшения антифрикционных характеристик и предотвращения схватывания серебряных электрических контактов или подшипников скольжения применяют КЭП, содержащие в качестве второй фазы графит, дисульфид молибдена, нитрид бора или оксиды рения.

Соосаждать серебро с графитом можно из роданидных, иодидных и сульфатно-аммиачных электролитов. Из роданидного электролита при введении в него графита 50–500 г/л можно получить темные шероховатые осадки с содержанием графита 1,8–2,8 % (объемн.). В иодидном электролите при $\text{pH}=2,2\div 4,7$ и содержании графита 100 г/л образуются темные с серым шероховатые покрытия с содержанием графита 3,8 % (объемн.).

Из сульфатно-аммиачного электролита серебрения можно осаждать покрытия с включениями графита 4,5–7,0 % (объемн.) при содержании его в суспензии от 50 г/л. При истирании на покрытиях образуется очень мало наплывов, а в случае использования иодидного электролита их не было вовсе [35].

Покрытия серебром с включениями дисульфида молибдена осаждаются также из роданидного, иодидного и сульфатно-аммиачного электролитов. Из гексациано-(II)ферратных и цианидных электролитов дисульфид молибдена с серебром, как и графит, не осаждается. Из роданидного электролита, содержащего дисульфид молибдена 100–150 г/л, в покрытие вводят 2,4–3,3 % (объемн.), из иодидного — 12,8 % (объемн.), а из сульфатно-аммиачного, содержащего 5–50 г/л, — 1,1–4,3 % (объемн.) MoS_2 [35].

Нитрид бора соосаждается с серебром в иодидном и сульфатно-аммиачном электролитах. В иодидном электролите в осадок включается 0,5–1,0 % (объемн.) нитрида бора, структура осадка при этом мелкозернистая. Из сульфатно-аммиачного электролита можно соосаждать с серебром 11,2 % (объемн.) нитрида бора при концентрации его в суспензии 20 г/л. Шероховатость поверхности покрытий при соосаждении частиц твердой фазы может быть снижена дополнительной механической обработкой — втиранием порошка смазки, в результате которого значительно повышаются антифрикционные характеристики (коэффициент трения снижается на 30–40 %) [35].

Особым является КЭП, получаемое не из суспензии, а непосредственно при электрохимическом разряде соосаждаемых компонентов из электролита, не содержащего частиц второй фазы. В этом случае один из металлов разряжается, присоединяя кислород в виде оксида. Одним из таких покрытий является КЭП из серебра с диоксидом рения, для осаждения которого применимы следующие электролиты [20, 23]:
цианидный с $\text{pH}=10$ состава, г/л: цианид серебра 3–7, перенат калия 0,75–1,25, цианид калия 60–125, карбонат калия 3–75 при 10–52 °C, $I_k=0,5\div 1,0\div 13,5$ А/дм², количество включений второй фазы 3–7 % (по массе);

гексациано-(II) ферратный с $\text{pH}=9+10$ состава, г/л: серебро (мет.) 10–20, перенат натрия 20–25, карбонат калия 20–60, гексациано-

(II) феррат калия 100–150, моногидроксианион 0,1–0,5 при 18–25 °C, $I_k=0,5\div 1,0$ А/дм², количество включений второй фазы 1–2 % (по массе);

дицианоагентагный с $\text{pH}=9,5\div 10$ состава, г/л: дицианоагент калия 20–30, перенат натрия 1–3, нитрат алюминия 15–20, тригидроагент натрия 2–3 при 18–25 °C, $I_k=0,5\div 1,0$ А/дм², количество включений второй фазы до 20 % (по массе).

КЭП серебро-оксиды рения наносят на детали, работающие при повышенных температурах (до 700 °C). Коэффициент сухого трения этого КЭП по стали при комнатной температуре составляет 0,06–0,07.

При высоких нагрузках и температурах износостойкость и антифрикционные свойства КЭП серебро-оксид рения превосходят такие покрытия, как графитовые, сплавом никеля с фосфором, КЭП с графитом, хромовые и др.

Существенным недостатком серебряных покрытий, так же как и изделий из серебра, является их склонность к потемнению, которая обусловливается образованием на поверхности серебра сульфидов и оксидов. Для предотвращения потемнения поверхности серебра и серебряных покрытий обрабатывают растворами хроматов и других соединений, а также бесцветными лаками. Эти методы не могут применяться при работе серебряных покрытий в парах трения, когда внешние пленки быстро удаляются [35].

Для предотвращения потемнения серебряного слоя при изменении его толщины используют КЭП на основе серебра с включением основных соединений бериллия, алюминия, магния, титана и других неосаждаемых из водных растворов металлов. Такие покрытия можно получить при осаждении из цианидного и гексациано-(II) ферратного электролитов с добавками гидроксидов бериллия, алюминия, магния в количестве 0,5–2 г/л. Наиболее перспективной технологией осаждения искусственных серебряных покрытий является введение в электролиты серебрения растворов соединений неосаждаемых металлов. При электролизе за счет повышения pH прикладного слоя эти соединения включаются в осадок в виде гидроксидов. Электролиты для нанесения таких покрытий приведены ниже [35].

Для нанесения искусственных серебряных покрытий используют следующие электролиты:

гексациано-(II) ферратный с $\text{pH}=9,4$ состава, г/л: хлорид серебра 40, гексациано-(II) феррат калия 200, карбонат калия 30, сульфат магния 0,05–1,0 при $I_k=0,1\div 1$ А/дм² (продолжительность электролиза 1 ч 20 мин);

иодидные с $\text{pH}=5,5$ или $\text{pH}=3,4$ составов, г/л: хлорид серебра по 25, нитрид калия 400 или 25, сульфат бериллия или алюминия 0,1–10 при $I_k=0,25$ А/дм² (продолжительность электролиза 1 ч).

11.7. КЭП НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Композиционные покрытия на основе золота с включениями частиц корунда характеризуются повышенной твердостью и износостойкостью. Такие покрытия осаждают из щелочных электролитов — этиленаминового состава, г/л: золото (мет.) 4–6, сульфат натрия 200, фторид натрия 20, этилендиамин 14, корунд 50–100, при 35–40 °C, $I_k=0,2\div 0,5$ А/дм², или цианидного, содержащего, г/л: золото (мет.) 7,1, серебро (мет.) 0,2, цианид калия 60, карбонат калия 12, корунд 100, при 20–40 °C, $I_k=0,5\div 1,0$ А/дм² [35].

КЭП золото-корунд, осаждаемые из этилендиаминового электролита, содержат частицы корунда 4–5 % (по массе) и характеризуются высокой (1,6 ГПа) твердостью, а также высокой износостойкостью.

(в 4—5 раз больше, чем у осадков чистого золота). Коррозионные свойства КЭП не ухудшаются так же, как и способность к пайке.

Осадки из цианидного электролита содержат меньшее количество включений [1—3 % (по массе)]. Твердость КЭП по сравнению с твердостью чистых покрытий увеличивается на 10—20 % и достигает 1,3—1,4 ГПа, а износостойкость увеличивается в 1,5—2,5 раза. Пористость КЭП 2—5 пор/см², а чистых покрытий 4—7 пор/см², т. е. включение частиц корунда способствует понижению пористости [35].

Значительное повышение износостойкости золотых покрытий, осаждаемых из кислого цианидного и щелочного сульфитного электролитов при плотности тока 0,5 А/дм² и температуре 60 °С, показало введение карбидов титана и вольфрама. Содержание сосажающихся карбидов может достигать 20 % (объем.). Износостойкость покрытий, содержащих 15 % карбидов, в 5 раз выше износостойкости чистых золотых покрытий, а переходное сопротивление лишь 1,08 мОм (по сравнению с 0,78 мОм у золота). Такие покрытия можно применять для скользящих контактов.

При осаждении КЭП на основе золота с включением твердых смазок типа дисульфида молибдена в электролиты необходимо вводить фторид натрия, который препятствует налипанию частиц и способствует образованию плотных покрытий без рыхлого налета. Эффективное включение частиц дисульфида молибдена в золотые осадки достигается также при предварительном капсулировании их раствором полиметилметакрилата в диоксолане или ацетоне или обработке в 20 %-ном растворе этилендиамина в течение суток с последующим высушиванием при 100 °С. Покрытия из суспензий с обрабатываемыми таким образом частицами могут содержать их 2 % (по массе) [35].

11.8. КЭП НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Композиционные покрытия на основе легкоплавких металлов — цинка, кадмия, олова и свинца — применяют, как правило, для защиты поверхности изделий от коррозии, повышения ее твердости и износостойкости.

КЭП на основе цинка получают в основном из сульфатных и цианидных электролитов [35].

Ниже приведены электролиты цинкования и режимы электролиза для осаждения композиционных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью.

Сульфатный электролит 1 состава, г/л: сульфаты цинка 310, натрия 75, аммония 30, корунд М14 50—100 используют при 18—25 °С, $J_k=5$ А/дм²; содержание второй фазы 0,4—0,6 % (по массе).

Сульфатный электролит 2 состава, г/л: сульфаты цинка 75, натрия 50, хлорид натрия 50, лимонная кислота 50, желатина 2, оксид цинка 200 используют при 50 °С, $J_k=5+30$ А/дм²; содержание второй фазы 1,1—1,2 % (по массе).

Цинкнатый электролит состава, г/л: сульфат цинка 16, едкое кали 220, слово (мет.) 0,3, никель (порошок) 5—50 используют при 50 °С, $J_k=4$ А/дм²; содержание второй фазы 0,3—6,0 % (по массе).

Кроме рассмотренных, получают композиционные покрытия на основе цинка с включением частиц полимеров (капрона и полиамида-548) и с повышенной стойкостью к действию кислот.

КЭП на основе кадмия в основном получают из сульфатного электролита состава, г/л: сульфат кадмия 100, борная кислота 20, хлорид натрия 30, желатина 5, корунд (М14, М20 или М28) 50 при 18—25 °С;

$J_k=2$ А/дм². Содержание корунда в осадках 1,1—2,4 % (по массе). Твердость покрытий 350—450 МПа, а износостойкость в 2—2,5 раза выше, чем у чистых кадмевых покрытий. С повышением pH электролита от 1,5 до 5,5 возрастает количество включений в осадках, твердость и износостойкость покрытий [35].

Разработан также электролит для осаждения антифрикционного сплава кадмия с висмутом повышенной износостойкости, содержащего частицы диоксида циркония, твердость которого (16 ГПа) в 20—40 раз превышает твердость исходных металлов. Электролит состава, г/л: сульфат кадмия 90, цитрат висмута 20, полиэтиленгликоль 20, лимонная кислота 275, диоксид циркония 25—100; используют при 50 °С, $J_k=1$ А/дм², pH=9,5, содержание частиц в покрытии 1,2—2,8 % (по массе) [43].

КЭП на основе олова с включениями корунда получают из сульфатных, хлоридфторидных и станичных электролитов [35].

Сульфатные электролиты 1 с pH=0,6 и 2 с pH=0,7 состава, г/л: сульфат олова по 50, серная кислота 180 и 90, этиловый спирт 30 и 10, желатина 3 и 2 используют при 18—25 °С; $J_k=4$ и 1+2 А/дм² для нанесения покрытий толщиной 20 и 10 мкм соответственно.

Хлоридфторидный электролит с pH=1,6+4,4 состава, г/л: диоксид олова 55, хлорид кадмия 6, фторид натрия 50, желатина 1 используют при 18—25 °С, $J_k=2$ А/дм² для нанесения покрытий толщиной 20 мкм.

Станичный электролит с pH=12,5 состава, г/л: тетрагидроксид олова 200; едкий натр 95, ацетат натрия 30 используют при 75 °С, $J_k=2$ А/дм² для нанесения покрытий толщиной 12 мкм.

При введении в сульфатный электролит 1 корунда 200 г/л получают покрытия с незначительным количеством включений, но с повышенной до 220 МПа твердостью и износостойкостью в 1,5 раза большей, чем у чистых покрытий. Из сульфатного электролита 2 при содержании корунда 600 г/л получали покрытия с повышенной до 250 МПа твердостью, содержание 1,9—2,5 % (по массе) включений.

Из станичного электролита при введении в него корунда можно осадить коррозионностойкие покрытия.

Влияние корунда разных марок на твердость и износостойкость покрытий при осаждении его из электролита, содержащего корунд 200 г/л, представлено в табл. 100 [35].

ТАБЛИЦА 100
ВЛИЯНИЕ КОРУНДА НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Покрытие	Включения, % (по массе)	Твердость, МПа	Износостойкость (потеря массы), мг
Без корунда	0	110—130	5,0—6,4
M5	2,4—5,4	160—210	2,8—4,3
M20	4,3—6,9	210—280	2,9—4,3

Из кислого электролита лужения с частицами цементной пыли наиспели покрытия на изделия из полиэтилена, карболита, полистирола.

КЭП на основе свинца с повышенной твердостью и износостойкостью осаждают из фторборатного электролита состава, г/л: фторборат свинца 150, борфтористоводородная кислота 40, желатина 1 или фенолсульфонового электролита, содержащего, г/л: фенолсульфоновый свинец 220, фенолсульфоновую кислоту 40, желатину 1.

При введении во фторборатный электролит 200 г/л корунда М20 он входит в осадок в количестве 3,2 % (по массе) и повышает твердость светлого серых с синеватым оттенком свинцовых покрытий до 97 МПа.

При введении в электролит аморфного кремния 150 г/л получают светло-серые с серебристым оттенком покрытия твердостью 90 МПа, содержащими 2,3 % (по массе) кремния.

При введении в электролит сурьмы 50 г/л получают темные покрытия повышенной (до 174 МПа) твердости с включением сурьмы до 9 % (по массе). Катодная плотность тока во всех случаях 10 А/дм². Из фенолсульфонового электролита при pH -1,6, 40°C и катодной плотности $j_k = 1$ А/дм² получают покрытия твердостью 90—110 МПа с содержанием частиц второй фазы от 0,3 до 3,7 % (по массе) [35].

Глава 12

НЕЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ (ХИМИЧЕСКОЕ) НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Металлические покрытия (например, никелевые, медные, серебристые) можно осадить на поверхности изделия из металла или диэлектрика без приложения электрического тока методом химического восстановления. Их отличительная черта — высокая равномерность распределения покрытия по поверхности защищаемого изделия.

12.1. НИКЕЛИРОВАНИЕ

Химические никелевые покрытия представляют собой сплавы никеля с фосфором или бором. Покрытия на поверхность изделий наносят восстановлением ионов никеля из растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит натрия или соединения бора.

Главнейшей особенностью покрытий химическим никелем является высокая равномерность наносимого покрытия по поверхности изделия, имеющего самую различную конфигурацию, а также их высокая твердость в износостойкости.

Микротвердость никелевых покрытий, полученных из растворов с гипофосфитом может быть 3,5—5,0 ГПа и выше в зависимости от содержания фосфора в осадке. Для повышения твердости осадков необходимо термообработать покрытия. После термообработки (оптимальными условиями которой являются $t = 350\text{--}400^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{--}1,5$ ч) микротвердость достигает 9—12 ГПа. Износостойкость никельфосфорных покрытий немного ниже, чем хромовых, однако поверхность сплавов, трудящаяся о сталь, изнашивается ее меньше, чем хром [10, 27].

Химическое никелирование широко применяют для покрытия деталей, работающих на трение в условиях возвратно-поступательного движения. Хорошие результаты получены при использовании покрытий никельфосфорным сплавом в условиях сухого трения. Его с успехом применяют при покрытии колес подшипников качения при работе их в открытой атмосфере в вакууме без жидкой смазки.

Никель из его солей восстанавливается гипофосфитом самопроизвольно лишь на металлах группы железа, алюминии и палладии, которые катализируют этот процесс. Для покрытия других, каталитически

неактивных металлов, таких как медь и ее сплавы, необходим контакт этих металлов в растворе с алюминием или с другими, более электроотрицательными, чем никель, металлами. Для этой цели можно активировать поверхность в растворе хлорида палладия 0,1—0,5 г/л с pH=3, в течение 10—60 с. На таких металлах, как свинец, цинк, олово, кадмий, висмут, даже с использованием этих методов (контактирования или активирования) невозможно получить никельфосфорное покрытие химическим путем.

Мировое применение нашло химическое никелирование для металлизации диэлектриков как в функциональных целях (изделия электронной промышленности, контакты на полупроводниках, покрытия для легчения пайки и т. д.), так и для получения электропроводного слоя при декоративной металлизации пластмасс.

Растворы для получения никельфосфорных покрытий без приложения тока состоят из следующих основных компонентов: соли никеля, восстановителя — гипофосфита натрия, буферных и комплексобразующих соединений, а также в ряде случаев стабилизаторов и блескообразующих добавок.

В зависимости от кислотности растворов для химического никелирования делятся на кислые (pH=4÷6) и щелочные (pH=8÷9).

Покрытия в кислых растворах обладают более высокой коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью, однако они более сложны в эксплуатации, сопряженной с тщательным соблюдением условий осаждения и склонны к самопроизвольному разложению. Содержание фосфора в осадках из кислых растворов, составляет 8—10 %.

Щелочные растворы химического никелирования характеризуются простотой корректировки, значительной устойчивостью, слабой склонностью к самопроизвольному. Их применяют, главным образом, при покрытии коррозионностойкой стали, алюминия, титана, магния, а также нанесения сплавов на основе никеля (с кобальтом, вольфрамом и другими металлами). Содержание фосфора в покрытиях из щелочных растворов 4—6 %.

Нижне приведены составы растворов и режимы осаждения никельфосфорных покрытий без приложения тока из щелочных растворов (табл. 101), кислых (табл. 102), для покрытия диэлектриков (табл. 103) [10, 27, 41].

Раствор 1 является стандартным для осаждения никельфосфорных покрытий. В растворе 2 обеспечивается высокая скорость осаждения никеля. В растворе 3 можно получать покрытия, используя как стационарные, так и подвижные катоды.

ТАБЛИЦА 101
СОСТАВЫ, г/л, ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ
ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Раствор	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pH	$t, ^\circ\text{C}$	$q_{\text{кр}}, \text{дм}^2/\text{д}$	$q_{\text{ос}}, \text{мм}^2/\text{ч}$
1	20—50	10—25	35—55	7,5—9	78—88	1—2	8—12
2	30	10	—	8,2—8,5	85—92	1,0	15—18
3	28	32	10	9	55—60	8—9	5—7

Примечание. Раствор 1 содержит хлорид аммония 35—55 г/л. Раствор 2 — сульфат аммония 30 г/л, раствор 3 — уксусную кислоту 10 мл/л.

СОСТАВЫ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Раствор	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г/л	NaCH_3COO , г/л	CH_3COOH , мл/л	$(\text{NH}_4)_2\text{CS}$, г/л	PbS, г/л	pH	t, °C	ρ_{25}^* , г/см ³	$\nu_{\text{ос}}^{**}$, мм/с
1	30	10	10	—	—	—	4-6	90	1-2	25
2	20-25	25-30	—	20-25	—	0,05-0,1	5-6	90-95	1,0	18-25
3	20-25	20-25	10-15	—	—	0,05-0,5	5-6	90-95	1,0	15-25
4	20-25	15-20	—	—	0,001	—	4,6-5	88-92	1,0	15-18
5	20-30	20-25	10-15	6-10	0,003	—	4,3-5,8	85-95	1-2	10-15

Примечание. Раствор 2 содержит, г/л: сульфат натрия 45-50, малоновый ангидрид 15-20; раствор 3 — винуюксую кислоту (г/мл): 10-20 г/л, раствор 4 — содержит кислоты, г/л: моносую 10 и нуо 35-45, борную 10-15.

* ρ_{25} — здесь и далее плотность раствора.

** $\nu_{\text{ос}}$ — здесь и далее скорость осаждения.

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ, г/л, И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Раствор	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_4Cl	NH_4^+ , 25 %-ный	pH	t, °C	$\nu_{\text{ос}}^*$, мм/с
1	25	—	25	—	—	10	25	2,5
2	—	24	30-40	25-30	30-35	8,9	30-40	1,8-3,5
3	—	24	50	27	—	8,8-9	30-40	2-4
4*	20-30	20-30	15-20	30-40	—	8,8-9	80-90	12-15

Примечание. Раствор 1 содержит гидрофосфат натрия 50 г/л; раствор 2 — нитрат натрия 0,02-0,1 г/л; раствор 3 — гексамин; раствор 4 содержит 10 мл/л; раствор 1 — нитрат натрия 40-50 г/л. Плотность раствора — 1-2 г/см³. pH растворов определяется аммиаком.

* Либо NiSO_4 , либо NiCl_2 .

первые ванны, так и колокола. Раствор однократного пользования (см. табл. 101).

Для получения химических никелевых покрытий в последнее время стали использовать и другие восстановители — соединения бора (например, боргидриды щелочных металлов и некоторые боразотсодержащие соединения). По восстановительной способности 1 кг боргидрида соответствует 11,2 кг гипсфосфита. Покрытие из этих растворов представляет собой сплав Ni-B, содержащий 4-6 % бора.

Микротвердость осаждаемых покрытий сплавом никеля с бором при содержании в осадке 4,3 и 6,4 % бора составляет соответственно 7,2 и 5,9 ГПа, а после термобработки в течение 1-1,5 ч при 150-300°C 13 и 10,5 ГПа. Износостойкость никельборных покрытий выше, чем никельфосфорных.

Растворы для химического осаждения покрытий сплавом никеля с бором содержат соль никеля, восстановитель, гидроксид щелочного металла, комплексообразующие, буферные и стабилизирующие добавки [10, 27].

В растворах, содержащих боргидриды, никель осаждается в щелочной среде, а в присутствии боразотных соединений — в кислой. Никельборные покрытия с содержанием бора 6,4 % на сталь, медь, керамику химически осаждают из щелочных растворов состава, г/л: хлорид никеля 30, едкий натр 40, 70 %-ный этилсидиамин 86, боргидрид натрия 1,0-1,2, хлорид свинца 0,04, 2-меркаптобензотриазол 0,005 при 90-95°C, pH = 13,0-14,0, скорости осаждения 10-30 мм/с.

Раствор с боразотными соединениями для химического никелирования стальных и медных изделий, г/л: хлорид никеля 25-40, уксусная кислота 20, или ацетат натрия 28, диметилборатан 3-5 с pH = 5,0; 5,5 используют при 70-75°C, скорости осаждения 20-25 мм/с.

Для металлизации пластмасс используют [36] раствор, г/л: хлорид никеля 15—20, 50 %-ный этилендиамин 10—25, ацетат калия 35—60, гидразинборан 0,5—1,5 с $pH=8,5 \pm 10,5$, при 20—50 °С, скорости осаждения при перемешивании 1—6 км/ч, без перемешивания — 0,5—3,0 км/ч, содержание бора в покрытии 1,5—2,5 %.

Высокой износостойкостью и хорошими антифрикционными свойствами обладают покрытия сплавом никеля с бором, осажденным химически со скоростью 10 км/ч при 66 °С из раствора с $pH=8 \pm 10$, содержащего, г/л: хлорид никеля 30, диметиламиноборан 2, хлорид аммония 30, цитрат калия 60.

Для осаждения блестящих химических осадков никеля на медь и ее сплавы, а также на изделия из других металлов и диэлектрики разработан процесс «Лимеда ХНБ». Раствор, содержащий, г/л: хлорид никеля 30, 100 %-ный этилендиамин 60, едкий натр 40, боргидрид натрия 1,0, хлорид галлия 0,07, нитрат натрия 1,0, при 90 °С, плотности загрузки 2 дм²/л. Покрытия из этого раствора содержат 5 % бора, немагнитны, твердость до термообработки 5,0—5,5 ГПа, а после термообработки (при 400 °С в течение 30 мин) 12,0—12,5 ГПа.

Корректировка растворов. Большинство растворов химического никелирования однократного использования. Корректируют лишь некоторые растворы, например, с добавкой молочной кислоты (до 5—8 корректировоч), малеинового ангидрида (до 15—25). Корректировку ведут горячими, свежеприготовленными растворами. Обычно готовят два концентрированных раствора — сульфата никеля и гипофосфита натрия (до 400 г/л) с добавками. При содержании в электролите фосфитов никеля >300 г/л раствор следует заменить.

12.2. КОБАЛЬТИРОВАНИЕ

Химическое кобальтовое покрытие, как и никелевое, наносят при электрохимическом восстановлении ионов кобальта гипофосфитом или боргидридом. Но в отличие от химического никелирования кобальт восстанавливается только в щелочной среде.

Химические кобальтовые покрытия, содержащие как фосфор, так и бор, с ценными магнитными свойствами, особенно с высокой коэрцитивностью, широко применяют в вычислительной технике для изготовления элементов памяти. Химически осажденные кобальтовые покрытия используют и при изготовлении цветных киноэкранов.

Кобальтовые покрытия, восстановленные из растворов с гипофосфитом, содержат до 2—6 % фосфора. Их твердость в исходном состоянии ~2 ГПа, а после термообработки при 400 °С в течение 1—1,5 ч достигает 6—8 ГПа.

Магнитные свойства кобальтфосфорных покрытий зависят от состава и структуры покрытия (содержания фосфора, размера кристаллов), его толщины, состава раствора и режима осаждения. Обычно кобальтфосфорные покрытия являются магнитно-твердыми с коэрцитивностью 15—80 кА/м. Можно получить и магнитно-мягкие покрытия с коэрцитивностью 0,1—1,0 кА/м.

Растворы для осаждения кобальтфосфорных покрытий содержат соль кобальта, восстановитель — гипофосфит натрия, комплексобразующие и буферные соединения. В табл. 104 приведены составы растворов и режимы осаждения покрытий сплавом кобальта с фосфором [10, 41].

При химическом кобальтировании с использованием боросодержащих соединений покрытие содержит бор 3—10 % (по массе).

Твердость кобальтовых покрытий после осаждения составляет 4—7,5 ГПа, а после термообработки в вакууме при 300—500 °С, в те-

СОСТАВЫ, Г/Л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА

Раст- вор	CoCl ₂ · 6H ₂ O	NaH ₂ PO ₃ · H ₂ O	NH ₄ Cl	K (Na) · C ₂ H ₃ O ₂ · 6,5H ₂ O	pH	t, °C	v _{ос} , мм/ч
1	30	20	50	200	9—10	90—92	7,6
2	30	20	50	—	9—10	90—92	16,0
3	—	27	—	265	8—10	90—100	24,0
4	40	27	265—270	—	8—10	90—100	10,0

Примечание. Раствор 2 содержит цитрат натрия 35 г/л, раствор 3 — сульфат кобальта 47 г/л.

чение 1 ч возрастает до 12,7 ГПа. Включение бора в осадок вызывает резкое уменьшение максимальной и остаточной индукции кобальта. После термообработки значительно (с 0,64 до 15,2 А/м) возрастает коэрцитивная сила кобальтовых покрытий.

Покрытия сплавом кобальта с бором на медь, железо, титан осаждают из раствора с $pH=14,0$ следующего состава, г/л: хлорид кобальта 20, едкий натр 40, цитрат натрия 100, хлорид аммония 10, этилендиамин 60, боргидрид натрия 1,0 при 60 °С и скорости осаждения 5—6 км/ч.

12.3. МЕДНЕНИЕ

Химическое меднение применяют в гальванопластике, для защиты отдельных участков стальных деталей при цементации, нанесения металлических покрытий на диэлектрики в качестве подслоя, на которых химическими или электрохимическими способами наносят покрытия других видов.

Растворы для химического меднения содержат соль двухвалентной меди, восстановитель, вещество для связывания двухвалентной меди в комплекс, соединения, поддерживающие pH раствора, добавки спящего назначения. Практически единственным восстановителем, применяемым в растворах химического меднения, является формальдегид, позволяющий получать медные покрытия при комнатной температуре, сравнительно дешевый и доступный. Формальдегид катализатор реакции восстановления меди, поэтому при определенных условиях реакция идет лишь на покрываемой поверхности, а в объеме раствора медь не восстанавливается.

В табл. 105 приведены составы растворов для химического меднения [10, 41].

Растворы 1—2 высокостабильны, с пониженной концентрацией меди. Раствор 3 отличается высокой производительностью и большой скоростью осаждения покрытий. Раствор 4 применяют для осаждения толстых осадков меди.

Приготовление раствора. В одной емкости с дистиллированной водой растворяют сульфат меди и хлорид никеля, в другой — снгетовую соль, едкий натр и карбонат натрия. Затем первый в раствор вливают во второй, тщательно перемешивают и доводят водой до расчетного уровня. В последнюю очередь вводят стабилизатор (тиомочевину или тио-

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ

Раст- вор	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г/л	Na_2CO_3 , г/л	NaOH , г/л	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ г/л
1	10—15	50—60	2—3	10—15	2—3
2	15—20	60—80	5—7	15—20	—
3	25—35	170—180	25—35	40—50	4—6
4	25—35	—	20—30	30—40	—

Примечание. Раствор 3 содержит этиловый спирт 10—15 г/л, раствор 4 диэтикарбонат натрия 0 015—0,025, 10 %-ный этилендиамин 10—25

ТАБЛИЦА 106

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ РАБОТЫ ВАНН ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Медь на активированной поверхности не осаждается	Высокая кислотность раствора Недостаточно формалина в растворе Избыток стабилизатора	Добавить щелочи Добавить формалина Ввести свежеприготовленный раствор без стабилизатора
Не покрытые медью участки на покрываемой поверхности	Неравномерное травление деталей Обильное газовыделение на покрываемой поверхности Образование газовых мешков. Неравномерное смачивание поверхности деталей раствором	Довести состав ванны травления до рецентурного Изменить расположение деталей на подвеске Производить встряхивание деталей в растворе
Покрывается шероховатое с темным оттенком	Покрываемая поверхность перетравлена. Защелачивание раствора	Отрегулировать время травления. Подкислить раствор серой кислотой
Самостоятельное выделение металла на стенках ванны и в объеме раствора	Наличие металлической меди или других посторонних примесей, способствующих восстановлению металла	Тщательно отфильтровать раствор, очистить стенки ванны азотной кислотой
Очень низкая скорость осаждения металла	Низкая концентрация металла в ванне меднения и активирования Низкая температура ванны меднения или (и) растворов активирования	Откорректировать растворы до рецентурного значения Подогреть растворы до требуемой температуры

ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

CH_3O (40 %-ный) мл/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, г/л	pH	t, °C	$\rho_{\text{с}}$, дм ³ /л	$\nu_{\text{ос}}$, мкм/ч
10—15	0,5—1	12,6—12,8	15—25	2,5	1,0
10—20	2—3	12,5—12,8	15—25	2,5—4	0,5—0,8
20—25	1—3	12,8—13,0	15—25	2—2,5	2—4
20—25	—	12,5—12,8	15—28	—	—

содержит, г/л: трилон Б 40—50, гексацано-(III) феррат калия 0,04—0,06, диэтил-

сульфат натрия). Для ускорения процесса меднения стабилизатор лучше вводить после начала процесса металлизации.

Для интенсификации процесса и увеличения срока службы раствора меднение целесообразно вести в ультразвуковом поле или с механическим перемешиванием, вводить в раствор при перемешивании кислород. Для повышения стабильности раствора в нерабочее время понижают его pH разбавленной в соотношении 1:5 серной кислотой. Перед эксплуатацией раствора требуемую величину pH устанавливают, добавляя едкий натр.

Раствор корректируют добавлением концентрированных растворов сульфата меди, едкого натра, а также формалина (40 %-ного).

Стальные изделия меднят в растворе с pH=11,5 состава, г/л: сульфат меди 30, едкий натр 50, карбонат натрия 30, сегнетова соль 100, формалин 30 при 20—25 °C, скорости осаждения 2,5 мкм/ч.

Основные нарушения работы ванны химического меднения и способы их устранения приведены в табл. 106.

12.4. СЕРЕБРЕНИЕ

Химическое серебрение применяют для металлизации разных диэлектриков — пластмассовых изделий, стекла при производстве зеркал, в гальванопластике, для получения токопроводящего подслоя при нанесении покрытий другими металлами.

Растворы химического серебрения содержат соль серебра, восстановитель, комплексообразователь, а в некоторых случаях и стабилизирующую добавку. В качестве комплексообразователя в большинстве случаев используют аммиак, восстановителя — глюкоза, соли винной кислоты, а при серебрении из аэрозолей — гидразин, формальдегид, глюкоза, стабилизаторы — различные тиосоединения — цистин, диэтилдитиокарбамат натрия и др.

В табл. 107 приведены наиболее распространенные составы растворов для химического серебрения [10, 41].

Раствор 1 используют для серебрения стекла. Раствор 2 с комбинарованными восстановителями применяют для металлизации диэлектриков. Раствор 3 отличается высокой стабильностью. При нагреве раствора до 40—50 °C скорость осаждения серебра достигает 5—6 мкм/ч.

Используя раствор 4, можно получать светлые и блестящие осадки серебра, содержащие до 1 % (по массе) медь с удельным электрическим сопротивлением $3—3,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Раствор 5 содержит в качестве восстановителя цианидные соединения. Используя его, можно получать серебряные покрытия на кера-

ТАБЛИЦА 107
СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ

Раст- вор	AgNO ₃	NaOH	NH ₄ 25 %-ный	KNaC ₂ H ₃ O ₂ · 4H ₂ O	t, °C	v _{ос} мм/ч
1	5—6	3—4	10—12	—	8—10	0,3—0,4
2	5	3—4	10—12	1—2	15—25	0,5—0,6
3	3,5	4	12	1,5	20—25	0,8—1,0
4	2	pH≤12,8	12	1,5	20—25	0,5
5	10	60	—	—	50	2,5
6	10—50	—	—	—	20	5,0

Примечание. Растворы 1 и 2 содержат инвертированный сахар до 1 г/л; раствор 3 — цистин 2 мл/л, раствор 4 — этилендиамин 0,1 г/л, динатридокарбонат натрия 1 г/л, сульфат меди 0,1; раствор 5 — цистин 1 мл/л, 7,5 г/л, гидразин 310 мл/л, динатридокарбонат натрия (унитол) 7 мл/л; раствор 6 — карбонат натрия 10—40 г/л, гексаамина-(III)феррат калия 40—200 г/л.

мике, пластмассе, шероховатом стекле, изделиях сложной конфигурации.

В растворе 6 — серебрят изделия сложной конфигурации из меди и ее сплавов, алюминия и титана (по подложке меди или никеля).

Приготовление растворов. Для химического серебрения перед нанесением покрытия смешивают две или три раствора компонентов в дистиллированной воде. В первую очередь готовят комплексную соль серебра. Для этого расчетное количество нитрата серебра и едкого натра растворяют в отдельных емкостях в равных количествах дистиллированной водой. Затем эти растворы сливают в одну емкость и тщательно перемешивают. Образовавшийся гидроксид серебра растворяют аммиаком при перемешивании до образования прозрачного раствора серебрительно-аммиачной соли. Рекомендуется использовать только свежеприготовленные растворы серебра.

В другой емкости готовят раствор восстановителя. При использовании комбинированного восстановителя — инвертированного сахара с селитровой солью — в первую очередь готовят раствор инвертированного сахара. Для этого 75 г сахара-рафинада растворяют в 500 мл воды и добавляют 10 мл 10 %-ной серной кислоты (возможно применение также азотной или винной кислоты до концентрации 0,01—0,02 н.). Раствор нагревают и кипятят до образования темного-желтого раствора. Концентрированный раствор инвертированного сахара можно длительно сохранять. Отдельно готовят раствор селитровой соли концентрации 40 г/л. Затем оба раствора сливают и для консервации восстановителя добавляют формалин (40 %-ный) 1 г/л. Непосредственно перед серебрением растворы комплексной серебрительно-аммиачной соли и восстановителя сливают в рабочую емкость, причем на два объема комплексной серебрительно-аммиачной соли берут один объем восстановителя (разбавленного в 10 раз).

Серебрение из аэрозолей. В последнее время большое распространение получил способ химического серебрения из аэрозолей. При этом на покрываемую поверхность последовательно наносят посредством распыления два раствора, один из которых (А) содержит соль серебра и комплексобразователь, обычно аммиак, а второй — восстановитель (Б) — глюкозу, гидразин или его производные, формальдегид и др. [41]. Применяют комбинации следующих растворов А и Б (соотношение растворов на покрываемую поверхность 1:1).

Комбинацию 1 — раствор А (нитрат серебра 25 г/л, 25 %-ный аммиак 50 мл/л) и раствор Б (гидразинсульфат 9,5 г/л, 25 %-ный аммиак 10 мл/л) используют для серебрения пластмассовых изделий при 18—25 °C.

Комбинацию 2. раствор А (нитрат серебра 2,5 г/л, едкий калий 2,5 г/л, 25 %-ный аммиак 8 мл/л) и раствор Б (глюкоза 2,2 г/л) используют при 6—8 °C в производстве граммпластинок.

Комбинацию 3 — раствор А (нитрат серебра 80 мг/л, этилендиамин 0,2 г/л) и раствор Б (формальдегид 0,75 г/л, едкий натр 60 мг/л) используют при 18—25 °C для нанесения серебряных покрытий с высокой электропроводностью, составляющей после осаждения (30±40) нОм·м, а после кратковременной термообработки при 120 °C снижающейся до 16 нОм·м, что соответствует электрическому сопротивлению пассивного серебра. Скорость осаждения из этого раствора достигает 1 мкм/мин.

12.5. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

Для химического железнения предложен раствор следующего состава, г/л:

сульфат железа 10, едкий натр 4, селитровая соль 100, боргидрид натрия 10 с pH=12 использовать при 40 °C, скорости осаждения 2 мкм/ч.

Покрытие содержит бор ~6 % (по массе). Твердость покрытия после осаждения составляет 4,5 ГПа, а после термообработки при 300 °C в течение 1 ч — 16 ГПа. Покрытие магнитно, его коэрцитивная сила 7,7—8,9 кА/м [10].

12.6. ЛУЖЕНИЕ

Для химического осаждения олова на медь и ее сплавы химическим путем применяются растворы, составы которых приведены в табл. 108 [10, 27].

ТАБЛИЦА 108
СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО ЛУЖЕНИЯ ПРИ v_{ос}=2—4 мм/с

Раст- вор	И ρ _{ра} =3 см ³ /см ²					t, °C
	SnCl ₄ ·2H ₂ O г/л	H ₂ SO ₄ г/л	C ₂ H ₅ O ₂ г/л	(NH ₄) ₂ CS ₂ г/л	«Прогресс», мл/л	
1	5—8	30—40	—	35—45	—	18—25
2	5,5	—	35	50	1,0	60—70

Приготовление раствора. В рабочей емкости растворяют расчетное количество кислоты, затем хлорид олова. В последнюю очередь в раствор вводят титмочевку.

Одного литра раствора достаточно для покрытия поверхности до 50 дм². При снижении содержания олова в растворе до 3 г/л, раствор необходимо корректировать или заменить.

Процесс химического лужения используется, главным образом, для защиты медной поверхности от окисления при лаиче коррозионно-стойкими флюсами (например, спирто-капфоловым) при изготовлении печатных плат.

12.7. ПАЛЛАДИРОВАНИЕ

Химическое палладирование применяют для повышения термо-, износостойкости и электропроводности поверхностного слоя деталей, а также для замены золота и других драгоценных металлов.

Химическое покрытие палладием наносится непосредственно на сталь, никель, серебро. Медь и ее сплавы перед химическим палладированием покрываются серебром или никелем [41].

Для химического палладирования при 50–55 °C, $v_{\text{ос}} = 1 \div 2$ мкм/ч, $\rho_s = 3$ см³/см², используется раствор состава: хлорид палладия 4 г/л, 25 %-ный аммиак 300–350 мл/л, трилон Б 12 г/л, гидрат гидразина 2 г/л. В процессе нанесения покрытия детали желательно встряхивать.

Приготовление раствора. Расчетное количество хлорида палладия растворяют при нагревании до 50–60 °C в 1/2 расчетного количества аммиака; затем добавляют трилон Б и оставшееся количество аммиака, а раствор отфильтровывают. Перед загрузкой детали в ванну вводят 5 %-ный раствор гидрата гидразина. Через каждые 30 мин использования раствора в него выводят половинное количество рецептурного значения гидразина гидрата. Раствор чувствителен ко всякого рода примесям.

Для химического осаждения сплава палладия с фосфором на поверхность кремния, металлов и диэлектриков используется процесс «Лини-меда ХПФ». Осаждение идет из раствора состава, г/л: хлорид палладия 2,0, этилендиамин (100 %-ный) 28, гипосульфит натрия 10 при $t = 60 \div 70$ °C, pH = 4–10, $\rho_s = 4$ дм³/л, $v_{\text{ос}} = 1,5 \div 2,0$ мкм/ч.

12.8. ХРОМИРОВАНИЕ

Для химического хромирования меди и медных сплавов предложен раствор состава, г/л: фторид хрома 17, хлорид хрома 12, цитрат натрия 8,5, гипосульфит натрия 8,5, используемый при 70–90 °C.

Приготовление 1 л раствора. В емкость из стекла или фарфора наливают 0,5 л воды, нагревают ее до 65 °C и последовательно растворяют фторид хрома, хлорид хрома, цитрат натрия и в последнюю очередь гипосульфит натрия. Затем раствор доливают водой до рабочего уровня и нагревают до рабочей температуры.

В табл. 109 приведены состав растворов для химического хромирования изделий из стали [10].

ТАБЛИЦА 109
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Раствор	$\text{CrF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г/л	CH_3COOH , мл/л	$(\text{COONa})_2$, г/л	NaOH 20 %-ный, мл/л	t , °C	pH	$v_{\text{ос}}$, мм/ч
1	17	8,5	—	14	—	14	70–90	—	—
2	40	10–20	14	—	—	100	100	4–6	2,5
3	16	—	10	—	4,5	—	75–90	4–6	7,5
4	10	—	—	9	—	—	75–90	8–10	7,5

Примечание. Электролит 1 содержит хлорид хрома 14 г/л; электролит 2 — ацетаты хрома 80 г/л, никеля 1 г/л и гликолевый натрий 40 г/л; электролит 3 — хлорид хрома 1 г/л и ацетат натрия 10 г/л; электролит 4 — бромид хрома 16 г/л и иодид хрома 1 г/л.

Раствор 1 готовят в той же последовательности, что и для химического хромирования деталей из меди. Уксусную кислоту и едкий натр вводят последними.

Раствор 2 может непрерывно работать в течение 8 ч, но при ежечасной корректировке гипосульфитом натрия по 2,8 г/л, ледяной уксусной кислотой и едким натром по 2,5 мл/л. Через каждые 4 ч работы раствор необходимо фильтровать и добавлять половину всех компонентов.

Растворы 3 и 4 — высокоскоростные растворы химического хромирования. Покрытия из этих растворов — плотные, беспрорывные, серого цвета, сцепление удовлетворительное. После полирования поверхность становится блестящей.

Глава 13

ОКРАШИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В результате электрохимических и химических процессов поверхности металлов можно придать различный декоративный вид.

При декоративной отделке большое значение имеет предварительная механическая обработка поверхности. Если изделие собрано из нескольких разнородных металлов, то перед окрашиванием на него необходимо нанести гальваническое покрытие, так как иначе невозможно при окрашивании получить одинаковый оттенок и цвет.

Покрытия, наносимые для декоративной отделки, в большинстве случаев не толсты и пористы. Поэтому их коррозионная стойкость незначительна. Кроме того, большинство декоративных покрытий недостаточно светостойки и на воздухе изменяют свой цвет. Во избежание этого поверхности изделий, подвергнутых декоративной обработке, покрывают бесцветным лаком или промасливают.

13.1. ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Пленки цветов от темно-серого до черного получаются после химического окрашивания стальных изделий в растворе состава [17]: гипосульфит натрия 80 г/л, хлорид аммония 60 г/л, ортофосфорная кислота (плотностью 1,6) 5 мл/л, азотная кислота (плотностью 1,4) 2 мл/л, при 60–70 °C в течение 15–20 мин.

Промытые затем детали дополнительно обрабатывают в растворе бихромата калия (120–150 г/л) при 60–70 °C. После промасливания цвет пленки синевато-черный на стали и черный с металлическим блеском на чугуне.

Электрохимическое окрашивание углеродистой стали в черный цвет проводят в электролите состава, г/л: хромовый ангидрид 150–250, борфтористоводородная кислота 1–2 при $t = 40 \div 50$ °C, $J = 5 \div 10$ А/дм², $\tau = 10 \div 15$ мин.

Пленка имеет высокие защитно-декоративные качества и глубокий черный цвет.

Химическое окрашивание коррозионностойкой стали в черный цвет проводят в растворе состава: хлорид железа 60 г, мышьяковистый ангидрид 60 г, соляная кислота (плотностью 1,18) 1000 мл, в течение 30 с. Перед оксидированием детали обезжиривают и просушивают.

Другой способ получения декоративных пленок черного цвета на коррозионностойких сталях заключается в следующем: изделия предварительно активируют в 10 %-ном растворе щавелевой кислоты и по-

ле тщательной промывки обрабатывают в 1 %-ном растворе сульфата натрия до полного почернения.

Химическое оксидирование стали в синий цвет проводят в растворе состава, г/л: гипосульфит натрия 70, ацетат свинца 17,5 при 90—100°C до получения нужного оттенка.

Приготовляя раствор, в отдельных емкостях растворяют расчетные количества солей, затем к раствору гипосульфита натрия при перемешивании приливают раствор ацетата свинца.

В растворе состава, г/л: едкий натр 120, персульфат калия 15 при $t = 20 \pm 60^\circ\text{C}$, $J_a = 50 \pm 100 \text{ А/дм}^2$ можно получать оксидные красно-коричневые пленки (за 10 мин) и черные (за 5—8 мин).

Наложив переменный ток частотой 50 Гц, в этом растворе можно получать золотистые пленки при $J_a < 25 \text{ А/дм}^2$, зеленые — при $J_a = 25 \text{ А/дм}^2$, голубые — при $J_a = 50 \text{ А/дм}^2$.

13.2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Медь и ее сплавы, а также медные покрытия легко покрываются окисными и закисными пленками, придавая обрабатываемым деталям декоративный вид.

Химическое окрашивание меди и ее сплавов в черный цвет проводят в щелочных растворах и на основе карбоната меди (табл. 110, 111) [17].

ТАБЛИЦА 110
СОСТАВ, Г/Л, ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В ЧЕРНЫЙ ЦВЕТ

Раствор	NaOH	K ₂ S ₂ O ₈	KMnO ₄	t, °C	τ, мин	Материал основы
1	45—50	10—15	—	60—65	5	Медь и ее сплавы Латунь
2	50	—	10	100	5—10	
3	50	5—8	—	60—65	10	

Для повышения коррозионной стойкости пленки ее пассивируют в растворе состава: бихромат калия 35 г/л, 25 %-ный аммиак 50 мл/л в течение 5—10 с, а затем просушивают и промасливают.

ТАБЛИЦА 111
СОСТАВ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА МЕДИ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ МЕДИ* И ЕЕ СПЛАВОВ В ЧЕРНЫЙ ЦВЕТ

Раствор	Na ₂ CO ₃ , г/л	Na ₂ CO ₃ · Cu(OH) ₂ , г/л	NH ₃ , 25 %-ный, мл/л	t, °C	τ, мин	Материал основы
1	150—200	—	<1000	30—40	10—15	Медь и ее сплавы Латунь Томпак
2	55	—	125	20—25	5—10	
3	—	30—50	350	18—25	2—3	
4**	4	—	30	85—90	5—10	

* Лучшие результаты получаются при использовании свежеосажденного карбоната меди.

** Электролит содержит Na₂CO₃ (кристаллический) 2 г/л.

Другим методом химического окрашивания Медных и сплавных изделий в черный цвет является их обработка в растворе так называемой серной печени состава, г/л: сера 30, карбонат калия 60. Процесс проводится насыпью в перфорированных емкостях при 40—50°C в течение 1—2 мин.

Электрохимическое окрашивание меди и ее сплавов в черный цвет проводят в растворе едкого натра 100—200 г/л при 80—85°C (для меди), 60—70°C (для латуни); $J_a = 0,5 \pm 1,5 \text{ А/дм}^2$; $U = 2 \pm 6 \text{ В}$; $t = 10 \pm 20$ мин с катодами из коррозионностойкой стали, при соотношении анодной и катодной поверхности от 1 : 8 до 1 : 5.

Для получения более глубокого черного цвета в раствор вводят 0,1—0,3 % молибдата натрия или аммония.

После соответствующей обработки поверхности детали зашвыривают в ванну на 1—2 мин. Затем выключают электрический ток, в течение 1—2 мин ведут процесс при $J_a = 0,1 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$ и только после этого устанавливают рабочую плотность тока.

Для получения равномерного блестящего черного цвета на латунных деталях их после обезжиривания обрабатывают в растворе, содержащем бихромат калия и серную кислоту по 100 г/л, и после соответствующей промывки обрабатывают в 2 %-ной серной кислоте.

Электрохимическое окрашивание меди и ее сплавов в черный цвет можно также проводить в электролите следующего состава, г/л: едкий калий 300, сульфат меди 70, селитровая соль 160 при 18—25°C, $J_a = 3 \text{ А/дм}^2$, продолжительность обработки 20 мин. Изменяя время обработки в электролите, можно получить пленки с зеленоватым и красноватым оттенками.

Приготовление электролита. В отдельных емкостях растворяют расчетное количество компонентов. В раствор сернокислой меди при перемешивании вводят раствор селитровой соли до выпадения зеленоватого осадка. К смеси приливают раствор едкого кали, полученный раствор тщательно перемешивают.

Химическое окрашивание меди и латуни в коричневый цвет проводят в растворе состава, г/л: хлорид калия 45, сульфат никеля 20, сульфат меди 105 при 90—100°C. Выдержка зависит от требуемого оттенка.

Химическое окрашивание латуни в голубой цвет производится в растворе состава, г/л: ацетат свинца 15—30; гипосульфат натрия 60; уксусная кислота (ледяная) 30, при 80°C.

Электрохимическое окрашивание меди в цвет «зеленая латина» проводят в электролите состава, г/л: сульфат магния 100, гидроксид магния 20, бромид калия 20, при 18—25°C, $J_a = 0,04 \text{ А/дм}^2$ в течение 15 мин.

Известно много способов для окрашивания меди и ее сплавов [17, 23] под цвет золота.

Контактно-химический способ получения золотистых оксидных пленок заключается в обработке изделий в растворе с pH=9—10 следующего состава, г/л: сульфат меди 50, едкий натр 35, щавелевая кислота 30 при 26—28°C, в течение 7 мин (для медных деталей) и 14 мин для деталей из оцинкованной стали.

Детали монтируются на подвески из алюминия. Необходимо соблюдать соотношение поверхности подвески к поверхности обрабатываемых деталей из меди 4 : 1, а для оцинкованной стали 6 : 1.

Приготовление раствора. В отдельных емкостях при температуре 40°C растворяют расчетное количество компонентов. К раствору сульфата меди порциями при перемешивании добавляют раствор едкого натра. В последнюю очередь, также порциями, при перемешивании приливают раствор щавелевой кислоты.

Раствор нельзя перегревать выше 40°C, так как при более высокой температуре оксид меди выпадает в осадок и раствор становится непригодным для работы.

Оксидную пленку золотистого цвета на латуни можно получить также в растворе состава, г/л бихромат натрия 190—200; серная кислота 9—10, при 18—25°C в течение 1—3 с.

Электрохимическое окрашивание меди под цвет золота ведут в электролите следующего состава, г/л: сульфат меди (марки х/ч) 45, едкий натр 30, сахар кусковой пищевой 60 при $t=18-25^\circ\text{C}$, $J_k=0,01 \div -0,02 \text{ А/дм}^2$, $U=0,7 \div 0,9 \text{ В}$, аноды — медные пластины, $S_a:S_k=1:1$.

При этом способе можно, в отличие от метода химического окрашивания, точно регулировать цвет пленки и достигать однородности окраски, что особенно важно при окрашивании изделий, собираемых из нескольких деталей (например, бытовых светильников, часов).

Цвет получаемой пленки определяется режимом оксидирования. Ниже приведена зависимость цвета оксидной пленки от продолжительности обработки и катодной плотности тока:

Цвет пленки	Темно-бронзовый	Фиолетовый	Синий	Голубой	Салатный	Желтый
t , мин при: $J_k=0,01 \text{ А/дм}^2$	2,0	2,0—3,5	3,5—5,3	5,6—6,3	6,3—8,5	9,5—12,0
$J_k=0,02 \text{ А/дм}^2$	0,7	0,7—1,3	1,3—1,7	1,7—2,7	2,7—3,3	3,3—5,5

Продолжение

Цвет пленки	Золотисто-оранжевый	Красно-лиловый	Зеленоватосиний	Зеленый	Розовокрасный
t , мин при: $J_k=0,01 \text{ А/дм}^2$	12,0—13,0	13,0—15,5	15,5—17,0	17,0—21,0	21,0—30,0
$J_k=0,02 \text{ А/дм}^2$	5,5—6,3	6,3—7,5	7,5—8,3	8,3—10,7	10,7—15,0

Приготовление электролита. В отдельных емкостях в горячей воде растворяют расчетное количество сульфата меди и едкого натра. Раствор сульфата меди отфильтровывают в рабочую ванну, доливают горячей водой до 1/2 объема и добавляют при перемешивании расчетное количество кускового сахара, полностью его растворяя. Растворы охлаждают до комнатной температуры. Затем в рабочую емкость небольшими порциями добавляют при перемешивании раствор едкого натра. Раствор доливают водой до рабочего уровня и прорабатывают ток в течение 48 ч.

Корректируют электролит концентрированным раствором, содержащим, г/л: сульфат меди 60, едкий натр 45, сахар кусковой 90.

Недоброкачественные покрытия снимают в 5%-ном растворе аммиака.

Электрохимическое окрашивание меди в различные цвета проводят в электролите состава, г/л: сульфат меди 30—45, едкий натр 18—30, тартрат калия 20—50 при 18—20°C, $J_k=0,015 \div 0,02 \text{ А/дм}^2$, $U=1,0$.

В зависимости от продолжительности обработки при $J_k=0,02 \text{ А/дм}^2$ и $t=20^\circ\text{C}$ поверхность приобретает следующий цвет: желтый (1 мин), коричневый (2 мин); серый (3 мин); серо-зеленый (4 мин); светло-зе-

лесный (5 мин); зеленый (6—7 мин); зелено-желтый (8 мин); темно-желтый (9 мин); красно-коричневый (10 мин). Покрытия светостойкие. Наиболее устойчивы и легко воспроизводимы тона, получаемые в этом электролите, — желтый, коричневый, серый и зеленый.

Один из методов отделки медных или оцинкованных изделий — патинирование — получение на поверхности обрабатываемых детали пленки основного сульфата меди, образующейся на изделиях из меди в естественных условиях. Патинирование проводят химическим или электрохимическим способами [17].

При химическом патинировании изделия обрабатывают сначала в 20%-ном растворе нитрата меди, а затем в слегка нагретом растворе следующего состава: хлорид аммония 64 г, ацетат меди 132 г, 5%-ная уксусная кислота 1 л.

Электрохимическое патинирование ведут в электролите состава, г/л: сульфат меди 50, хлорид аммония 28, хлорид натрия 14, уксусная кислота 12, хлорид цинка 6, глицирин 6 при 18—25°C, $J_k=0,3 \div 0,6 \text{ А/дм}^2$, $t=5 \div 10$ мин, анодах — медных пластинах. После патинирования изделия промывают, сушат, выдерживают 2—3 сут. на воздухе, а затем покрывают лаком.

13.3. НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Химическое окрашивание никелевых, медных (и латунных) покрытий в разные цвета проводят в растворах следующих составов, г/л: 1) гипосульфит натрия 240, ацетат свинца 20, лимонная кислота 30; 2) гипосульфит натрия 240, ацетат меди 20—25, лимонная кислота 30.

В этих растворах при $t=18 \div 21^\circ\text{C}$ можно получить широкую гамму цветов — от золотистого до коричневого в зависимости от времени обработки [24].

В табл. 112 приведено влияние времени выдержки на цвет пленки в зависимости от состава раствора и материала подложки.

ТАБЛИЦА 112
ЗАВИСИМОСТЬ ЦВЕТА ПЛЕНКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОКРАШИВАНИИ НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОБРАБОТКИ ПРИ 20°C

t , мин	Цвет пленки	t , мин	Цвет пленки
Сталь никелированная, оксидированная в растворе 1		Сталь никелированная, оксидированная в растворе 2	
4—5	Светло-коричневый	5—7	Золотистый
7—8	Фиолетовый	10—14	Светло-коричневый
9—10	Ярко-синий	16—20	Коричневый
11—12	Синий	22—24	Фиолетовый
14—16	Светло-синий	26—30	Синий
Сталь оцинкованная, оксидированная в растворе 1		38—42	Светло-зеленый
3—4	Оранжевый	50	Светло-коричневый
6—8	Фиолетовый		
10—12	Синий		
14—16	Светло-синий		

Приготовление раствора. В отдельных емкостях в дистиллированной воде растворяют соответствующие количества компонентов раствора — гипосульфита натрия при 60—70°C, уксуса (меди) — при 70—90°C, лимонной кислоты — 15—25°C. После полного растворения растворы охлаждают до комнатной температуры. Раствор гипосульфита натрия сливают в рабочую емкость и при перемешивании приливают раствор уксуса (меди). К полученной смеси при перемешивании приливают раствор лимонной кислоты. Доводят уровень раствора ванны до рабочего, тщательно перемешивают и дают ему отстояться в течение 36—48 ч.

Окрашивание проводят как на подвесках, так и на сетках. Толщина никелевого подслоя должна быть не менее 6—8 мкм, медного — 10 мкм.

Раствор корректируют по мере его истощения, определяемого по значительному замедлению процесса окрашивания. Для корректировки раствора в него вводят половинное, указанное в рецептуре, количество уксуса (меди) и гипосульфита натрия.

Химическое окрашивание никелевых покрытий в черный цвет проводят в растворе следующего состава, г/л: персульфат аммония 200, сульфат железа (III) 10, сульфат аммония 100, роданид аммония 6. Режим обработки: температура 18—25°C; pH=1—2; продолжительность — до получения требуемого оттенка.

13.4. ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

В черный цвет цинковые покрытия окрашивают как химическим, так и электрохимическим способом [17].

Химическое окрашивание производят в растворах следующих составов, г/л: 1) сульфат меди 50, перманганат калия 5 при 20—25°C, $t = 3-6$; 2) никельаммония сульфат 60, хлорид аммония 60 при 18—25°C, $t = 30-60$ мин, 3) молибдат аммония 20, уксус натрия 6 при 18—25°C, $t = 6-10$ с (после окрашивания детали промывают, сушат и промывают); 4) роданид аммония 15, хлорид цинка 15, уксус свинца 15, никельаммония сульфат 70 при (20±2)°C, $t = 25-35$ мин. Детали обрабатывают как на подвесках, так и на сетках, которые изготовляют из коррозионностойкой стали или латуни.

Приготовляя раствор, в отдельных емкостях растворяют расчетное количество всех компонентов раствора — роданид аммония и хлорид цинка при комнатной температуре, двойную соль никеля и уксус свинца при 70—80°C. После растворения все растворы, кроме раствора соли свинца, сливают в рабочую емкость и тщательно перемешивают. Затем при перемешивании приливают раствор уксуса свинца, доводят раствор до рабочего уровня и дают ему отстояться в течение 24 ч.

Электрохимическое окрашивание цинка проводят на аноде и катоде. Получаемые при этом пленки более прочны, плотны, глубокого черного цвета.

Анодное окрашивание проводят в растворе, содержащем, г/л: едкий натр 50, бихромат натрия 5, при 18—25°C, $I_a = 1,0-1,5$ А/дм², $t = 3-4$ мин; катоды из коррозионностойкой стали.

Катодное окрашивание цинковых покрытий в черный цвет проводят в электролите состава, г/л: молибдат аммония 20, уксус натрия 10 при 18—25°C, $I_k = 0,05$ А/дм², $t = 5-7$ мин и никелевых анодах.

13.5. ОЛОВЯННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Термическая обработка покрытых оловом изделий позволяет получать на их поверхности красивую декоративную отделку. Покрытие с такой обработкой получило название «кристаллит».

Получение «кристаллит» основано на способности олова после термообработки образовывать кристаллы различной величины и формы. Свет, отраженный граними кристаллов, создает декоративный эффект.

Технологический процесс получения «кристаллит» состоит из следующих основных операций: подготовки поверхности, оловянирования, термообработки покрытия, охлаждения, проявления кристаллической структуры, лакирования [17, 23].

Оловянирование всудт преимущественно в кислом электролите (см. гл. 5). Оптимальная толщина покрытия 4—5 мкм. Термообработку проводят в муфельных печах. Оптимальная температура термообработки 270°C, однако ее устанавливают экспериментально для каждой группы изделий в зависимости от их теплоемкости. Внешним признаком высококачественного оплавления служит появление на поверхности детали соломенно-желтых цветов побежалости. Для создания в рабочем пространстве печи равномерного температурного режима используют принудительную циркуляцию воздуха.

Режим охлаждения оловянистого покрытия после термообработки существенно влияет на текстуру кристаллит, так как существует определенная зависимость между скоростью охлаждения, размером и формой кристаллов, образующих текстуру. Изменяя направление теплоотвода, можно разное ориентировать кристаллы. Обычно детали охлаждают на воздухе, устанавливая их на специальные медные приспособления для преимущественного отвода тепла в местах соприкосновения детали с медью и образования определенного кристаллического узора. Размеры и формы кристаллов также зависят от природы металла подложки. На стальной подложке получаются крупные кристаллы, на меди и ее сплавах — очень мелкие.

Проявление текстуры основано на повышенной активности границ, разделяющих кристаллы. Перед проявлением детали активируют в 5%-ном растворе серной кислоты и покрывают оловом. Для этой цели используется только кислый электролит лужения с добавлением столярного клея и фенала. Оптический режим проявления: $J_k = 0,1-0,4$ А/дм², $t = 10-20$ мин.

Для декоративной отделки металлоизделий применяются также процессы черного никелирования и хромирования, оксидирования в фосфатирования, разные способы окрашивания алюминия и его сплавов (см. соответствующие главы справочника).

Глава 14

ОКСИДНЫЕ И ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитные, защитно-декоративные и специальные свойства принимают металлическим поверхностям не только посредством нанесения металлических покрытий. Для этой цели широко используют неметаллические

¹ В составлении этой главы принимала участие инженер Р. С. Мирская

неорганические покрытия. К этим процессам относятся процессы оксидирования и фосфатирования черных и цветных металлов. Сравнительно простые, не требующие сложного оборудования, эти процессы широко применяются в разных отраслях промышленности, в частности в металлургии для облегчения прокатки, глубокой вытяжки, волочения черных металлов.

Оксидирование и фосфатирование — наиболее экономичные и надежные способы защиты черных металлов от коррозии, главным образом чугуна и низколегированных сталей.

Химическое и электрохимическое оксидирования являются основными процессами заключительной обработки изделий из алюминия и его сплавов.

14.1. ОКСИДИРОВАНИЕ

Оксидирование — процесс получения на поверхности металла искусственной пленки, состоящей в основном из оксидов обрабатываемого металла. В результате повышается коррозионная стойкость, улучшается декоративный вид изделий, им придают специальные технологические свойства.

Оксидированию химическим, электрохимическим, термическим, термехимическим и другими методами подвергают как черные, так и цветные металлы.

14.1.1. Оксидирование черных металлов

При оксидировании черных металлов на их поверхности образуется темная пленка, состоящая в основном из магнитного оксида Fe_3O_4 толщиной $<2-3$ мкм. Цвет пленки зависит от ее толщины, технологии получения и марки обрабатываемого металла.

Применительно к черным металлам и сплавам наиболее распространен метод химического оксидирования, как в щелочных, так и в кислых растворах.

Щелочное оксидирование. Растворы для щелочного оксидирования состоят, в основном, из щелочи и окислителей — нитратов и нитритов.

ТАБЛИЦА 118

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЖИМА ОКСИДИРОВАНИЯ И ЦВЕТА ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ОТ МАРКИ МЕТАЛЛА*

Металл	С. %	t, °C	t, мин	Цвет оксидной пленки
Стали углеродистые	0,1—0,4 0,4—0,7 >0,7	142—145 138—142 135—140	35—50 20—35 15—20	Синевато-черный
Стали хромо-кислотные	—	145—155	60—120	
Чугуны и кремнистые стали	—	135—140	30—60	От коричневого к фиолетовому до синевато-черного От соломенно-желтого до коричневого

* Для деталей, оксидированных в растворе 1 (см. табл. 114)

натрия или калия и специальных добавок. Обычно процесс идет при температуре кипения раствора или близкой к ней, которая определяется концентрацией щелочи. Выбор оптимального режима оксидирования (времени обработки и температуры раствора) во многом определяется маркой обрабатываемого металла (табл. 113).

В табл. 114 приведены составы растворов для химического оксидирования и режимы их работы [19, 44].

ТАБЛИЦА 114

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ЩЕЛОЧНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Раствор	NaOH	NaNO ₂	NaNO ₃	t, °C	t, мин
1	550—700	50—100	200—250	135—155	—
2	600—700	—	120—160	137—143	15—20
3*	500—600	50—100	50—100	125—135	20—30
4	700—800	75—125	75—125	135—150	30—40
5**	600—700	200—250	—	140—145	—

* Содержит триэтилфосфат 20—60 г/л

** Содержит, г/л: хлорид калия 8—10, гексафано-(III) фосфат калия 10—20

Растворы 1 и 2 рекомендованы ГОСТ 9.047 75 для скоростного оксидирования. В них наиболее целесообразно оксидировать чугуны, низко- и среднелегированные стали. Растворы 3 и 4 применяются для двухстадийного оксидирования. Оксидирование в растворе 5 предупреждает образование неустойчивого красного налета гидратированного оксида железа на поверхности оксидной пленки.

Заметно повышает защитные свойства оксидной пленки оксидирование в несколько стадий. Наиболее целесообразно наносить оксидные покрытия в три слоя. Образующаяся при этом суммарная оксидная пленка обладает высокими защитными свойствами, имеет глубокий черный цвет.

Многослойное оксидирование проводят последовательно в двух трех ваннах [состав ванн 3 и 4, см. табл. 114]. Причем состав и режим оксидирования во второй и третьей ванне одинаков. Поэтому вторую и третью ступень оксидирования можно производить в одной ванне. После каждой ступени оксидирования производится промывка в холодной проточной воде.

Кислотное оксидирование. При кислотном оксидировании образуются оксидо-фосфатные темно-серые покрытия. Этот процесс фактически занимает промежуточное место между процессами оксидирования и фосфатирования и называется также бесщелочным оксидированием.

Оксидо-фосфатные покрытия образуются в растворах, содержащих первичные фосфаты железа, цинка или ортофосфорную кислоту, а также окислители — нитраты бария, кальция, пероксида марганца. Оптимальная концентрация ортофосфорной кислоты 2—10 г/л.

Оксидо-фосфатные покрытия по сравнению с оксидными, полученными в щелочных растворах, обладают рядом преимуществ: в 2—3 раза сокращается продолжительность процесса при увеличении его столько же раз коррозионной стойкости пленки; увеличивается механическая прочность пленки; повышенная ее износостойкость и антифрикционные

характеристики; улучшается термостойкость, процесс становится более экономичным в результате уменьшения температуры со 138—145° до 90—100°C. Недостатки процесса относительно малая стабильность растворов, а также более низкие декоративные качества пленок [19, 23, 39].

В табл. 115 приведены составы растворов для получения оксидно-фосфатных покрытий и режимы их работы

ТАБЛИЦА 115

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ НАНЕСЕНИЯ
ФОСФАТНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Раствор	H PO ₄	Ca (NO ₃) ₂	Ba (NO ₃) ₂	MnO ₂	t, °C	τ, мин
1	1—3	10—20	—	—	94—98	40—60
2*	4—10	—	70—100	10—20	100	40—45
3	0,5—2,5	—	80—100	11,8—12,2	94—98	40—50
4	4—5	—	80—100	10—15	98—100	40—60
5	2—10	70—100	—	—	80—100	30—40

* Содержится препарат «Мажеф» 80 г/л.

Растворы 1 и 2 используют применительно к углеродистым сталям, раствор 3 для оксидирования чугуна, раствор 4 — для оксидирования закаленных сталей, раствор 5 — для обработки изделий из цинка и его сплавов.

Процесс получения фосфатно-оксидных покрытий сопровождается выделением водорода. Прекращение его выделения свидетельствует о том, что образование фосфатно-оксидной пленки завершено.

Электрохимическое оксидирование ведут на аноде в щелочных растворах. По сравнению с химическим электрохимическое оксидирование идет при более низкой температуре, меньшей концентрации компонентов. Оксидные пленки, полученные этим способом, достигают толщины 4—5 мкм, менее пористы и более коррозионностойки по сравнению с пленками, полученными при химическом оксидировании. Однако проведение электрохимического оксидирования требует применения источников постоянного тока, специальных подвесочных приспособлений. Электролиты для оксидирования обладают низкой рассеивающей способностью, что затрудняет обработку профилированных изделий. Кроме того, электролиты оксидирования чувствительны к изменениям оптимального режима электролиза, что приводит к уменьшению толщины пленки (при снижении концентрации щелочи, температуры раствора) или к ухудшению ее качества (при повышении плотности тока и концентрации щелочи). Введение в щелочной раствор добавок нитратов или хроматов ведет к уменьшению пористости пленки, но одновременно сужает рабочий диапазон плотностей тока.

Для электрохимического оксидирования используют: электролит 1 — едкий натр 700 г/л при 60—70°C, $J_a = 5 \div 10$ А/дм², $\tau = 30 \div 40$ мин; электролит 2 — едкий натр 500 г/л при 50—70°C, $J_a = 2 \div 5$ А/дм², $\tau = 30 \div 60$ мин; электролит 3 — хромовый ангидрид 150—250 г/л и борфтористоводородную кислоту 1—2 г/л при 40—50°C, $J_a = 5 \div 10$ А/дм², $\tau = 10 \div 15$ мин. Катоды из коррозионностойкой стали типа 12Х18Н10Т [19].

Термическое оксидирование можно проводить и нагреванием металла на воздухе, в среде водяного пара или масла, в расклапах окислителей [19, 44].

Наиболее простой способ термооксидирования — нагрев изделий до 300°C. При этом образуются оксидные пленки толщиной до 1 мкм, окрашенные в разные цвета — от коричневого до синего.

Для оксидирования в расплавах солей применяют нитраты и нитриты натрия, бихроматы и другие окислители. Так, детали из углеродистых сталей оксидируют в расплаве нитрата (65 %) и нитрита натрия (45 %) при 300°C в течение 8—10 мин: цвет пленки ярко-синий. Изделия из коррозионностойких сталей (типа 12Х13, 0Х18Н10Т) оксидируют в расплаве бихромата калия при 400°C, в течение 1 ч, цвет пленки черный, толщина 1,5—2,0 мкм.

14.1.2. Повышение защитных свойств оксидных покрытий

Оксидные пленки имеют сравнительно низкую коррозионную стойкость. Для ее повышения оксидированные изделия промасливают, обрабатывают хроматными растворами, пропитывают гидрофобизирующими жидкостями [19].

Перед обработкой оксидированные детали следует тщательно промыть 3—5 %-ным раствором хромовой кислоты для полного удаления следов щелоча.

Перед промасливанием для лучшего смачивания оксидной пленки маслом ее необходимо промыть раствором хозяйственного мыла (20—30 г/л) при 70—90°C в течение 2—5 мин.

Для промасливания используют минеральные масла (веретенное, вазелиновое и др.), консистентные индустриальные смазки. Прочисливание проводят как окунанием (мелкие детали), так и протиркой (крупногабаритные изделия).

Пассивируют оксидированные изделия в 10—15 %-ном растворе бихромата калия при 60—70°C в течение 2—3 мин.

Для гидрофобизации оксидных покрытий применяют обычно 7—10 %-ный раствор кремнийорганической жидкости ГКЖ 94 в бензине. Сушку ведут последовательно при температурах 20—30°C в течение 30 мин; 60—90°C в течение 30 мин; 170—180°C в течение 2—3 ч. Для улучшения адгезии защитной пленки к металлу в раствор ГКЖ 94 добавляют 0,3 % отвердителя АД-3. В этом случае сушку проводят при 18—25°C в течение 30 мин, а затем при 60°C в течение 3 ч.

Приготовление растворов. Составление и эксплуатация растворов оксидирования требует особой осторожности и соблюдения правил техники безопасности, так как процесс идет при высокой температуре в растворе с большой концентрацией щелочи.

При составлении раствора для щелочного оксидирования 2/3 рабочей емкости заливают водой, подогрев до 25—30°C и загружают в нее расчетное количество твердого едкого натра в чистых стальных сетчатых корзинах. После растворения едкого натра в раствор вводят нитрат натрия, доводят до рабочего уровня и нагревают до кипения.

При испарении раствора или его корректировке воду добавляют мелкими порциями и заливают по стенкам ванны.

Приготовляя кислые растворы, расчетное количество всех компонентов растворяют в отстойных емкостях и сливают в рабочую ванну.

Нитрат кальция можно получать непосредственно в чехе растворенным гашеной извести в азотной кислоте. Порошкообразный пероксид

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ РАБОТЫ ВАНН ОКСИДИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Продолжение

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Щелочное оксидирование		
Оксидная пленка пятниста или не образуется	Большое количество воды в растворе	Уварить раствор, повысить температуру его кипения до оптимальной
	Высокая концентрация компонентов в растворе	Разбавить раствор, понизить температуру кипения до 140 °С
	Низкое содержание едкого натра в растворе	Добавить едкий натр, довести температуру кипения до 140 °С
Оксидная пленка неоднотонна или светлых тонов	Недостаточная продолжительность оксидирования	Увеличить продолжительность оксидирования
	Провести повторное оксидирование	
Красно-бурый осадок удаляемый раствор на черной оксидной пленке	Низкая концентрация окислителей в растворе при высоком содержании щелочи	Разбавить раствор водой, добавить нитрат и нитрит натрия, добавить гексафторо (Ш) феррат калия
	Большое содержание гидроксидов железа	Отфильтровать раствор, удалить из ванны осадок гидроксидов железа
Желто-зеленый налет на оксидированной поверхности	Высокая температура раствора	Понизить температуру раствора, улучшить промывку деталей
	Низкая концентрация компонентов раствора	Довести содержание компонентов раствора до расчетного
Образование белого налета на оксидированных деталях при их хранении	Плохая промывка после оксидирования	Тщательно промыть изделия в 3—5 %-ном растворе хромового ангидрида
Бесщелочное (кислое) оксидирование		
Оксидная пленка крупнокристаллическая	Низкая температура раствора	Повысить температуру раствора до кипения
Черный, мажущий налет на оксидированной поверхности	Большая концентрация свободной ортофосфорной кислоты в растворе	Снизить кислотность раствора добавлением гашеной извести, карбоната кальция или бария

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Тонкая просвечивающая оксидная пленка с отдельными светлыми участками	Низкая концентрация ортофосфорной кислоты в растворе	Добавить ортофосфорную кислоту

марганца (молотый минерал пиролюзит) насыпают в мешочки из хлопчатобумажной ткани и помещают на дно ванны во избежание взмучивания при эксплуатации.

В табл. 116 приведены основные нарушения работы ванн оксидирования и способы их устранения.

Снятие недоброкачественных оксидных покрытий. Недоброкачественные оксидные пленки со стальных непрочасленных изделий удаляют в 50 %-ном водном растворе соляной кислоты при комнатной температуре.

Промасленные оксидные покрытия сначала следует обезжирить в растворе состава, г/л: эмульсол-50-100, карбонат натрия 5—10 при 80—90 °С в течение 1—2 мин. Затем оксидную пленку удаляют в растворе соляной кислоты по указанному выше режиму.

14.1.3. Оксидирование цветных металлов

14.1.3.1. Магний и его сплавы

Магний и его сплавы еще в большей степени, чем алюминий, подвержены коррозии, особенно в атмосфере влажного воздуха, при контакте с другими металлами. Изделия из магния и его сплавов корродируют не только в процессе эксплуатации, но также при транспортировке и хранении [19, 44].

Наиболее простой и надежный способ защиты магния и его сплавов от коррозии — оксидирование как химическое, так и электрохимическое. Химический метод оксидирования магния и его сплавов более прост в исполнении, менее трудоемок и поэтому широко применяется в промышленности, но имеет существенный недостаток — при химической обработке растворяется значительное количество металла, что приводит к изменению размеров обрабатываемых деталей. При электрохимическом оксидировании на магний и его сплавах образуются более твердые и износостойкие пленки, а размеры деталей почти не изменяются.

Химическое оксидирование. Перед оксидированием магний и его сплавы следует подвергнуть специальной подготовке — обезжириванию, травлению, осветлению, хроматной обработки. Процессы обезжиривания магниевых сплавов применены в гл. 2, а растворы для травления магния и его сплавов — ниже.

Раствор 1, содержащий, г/л: азотную кислоту 100—110, серику кислоту 4—6, бихромат калия 4—6, и раствор 2, содержащий, г/л: ортофосфорную кислоту 20—60, хромовый ангидрид 15—20, используют при $t=20+30$ °С, $\tau=0,5-0,7$ мин для травления литейных сплавов магния.

Раствор 3 — едкий натр 850—400 г/л, используют при $t=80+90$ °С,

$\tau=5-15$ мин для травления изделий из листового материала или полусыпчан холодной обработкой (фрезированием, точением)

После травления детали промывают в теплой воде, осветляют в растворе плавиковой кислоты (350 г/л) в течение 30–60 с, промывают и для удаления труднорастворимых загрязнений обрабатывают в растворе хромового ангидрида (150–200 г/л) при температуре 18–25 °C в течение 0,5–1,0 мин.

Ниже приведены составы, г/л, растворов и режимы химического оксидирования магния и его сплавов [19, 37].

Раствор 1 (бихромат калия 40–50, азотная кислота 70–90, хлорид аммония 0,7–1,2) используют для оксидирования литейных сплавов при 70–80 °C в течение 1–2 мин.

Раствор 2 (бихромат калия 25–30, азотная кислота 15–25, хлорид аммония 0,8–1,25) используют для оксидирования деформируемых сплавов при 70–80 °C в течение 3–5 мин.

Раствор 3 (бихромат калия 150–160, хромовый ангидрид 1–3, уксусная кислота 60%-ная 10–20 мл/л, сульфат аммония 2–4) и раствор 4 (бихромат калия 30–50, уксусная кислота 60%-ная 5–8 мл/л, алюмокалиевые квасцы 8–12) используют соответственно при 60–80 и 18–30 °C в течение 1–2 и 5–15 мин для оксидирования деталей из магневых сплавов высокого класса точности. Растворы почти не оказывают травящего действия на обрабатываемые изделия.

Раствор 5 (плавиковая кислота 150–200 или фторид натрия 35–40) используют для оксидирования различных сплавов магния при 18–25 °C в течение 3–10 мин.

Раствор 6 (бихромат калия 100–150) используют для обработки при 90–100 °C в течение 40–50 мин изделий из магневых сплавов с запрессованными или приваренными деталями из стали, латуни, а также деталями с пассивированными цинковыми или кадмиевыми покрытиями. При этом детали предварительно оксидируют в растворе 5, а после промывки в растворе 6.

Раствор 7 (хромовый ангидрид 150–160) используют при 50–60 °C в течение 8–10 мин для временной защиты деталей от коррозии на период транспортировки и хранения на складах готовой продукции.

Растворы 8 (бихромат калия 10, селенистая кислота 20) и 9 (хромовый ангидрид 45, серная кислота 1,5, оксид магния 12) используют для местного оксидирования и восстановления поврежденной оксидной пленки при 18–25 °C. Растворы наносят на обрабатываемый участок

СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ АНОДН

Электро- лит	NH ₄ F HF	KF	Na ₂ C ₂ O ₄	H ₃ PO ₄
1	300–400	—	60–80	100–120
2	—	200–300	—	—
3	300–350	—	—	—
4	—	100	—	—
5	250–320	—	60–70	60–70

Примечания: Используют также электролит 6, содержащий, г/л: жид $\tau=20$ –30 мин, S (толщина пленки)=10–20 мкм и электролит 7 состава перман 6 г/л при $J=1-2$ А/дм², $t=18-22$ °C, $\tau=5-15$ мин.

2 При электролите 4 используют свинцовые катоды при остальных электро 3 Электролит 4 содержит алюминий — 25 г/л

методом натирания в течение 40–50 с, после чего поверхность протирают ватой, затем сухой тканью и сушат сжатым воздухом. Раствор 8 используют для поверхностной, загрязненных смазочными маслами.

Раствор 10 (бихромат калия 25–30, сульфат аммония 25–30, аммиак 4–6 мг/л) используют для оксидирования в черной оксидной пленке при 90–100 °C в течение 45 мин.

Для повышения защитной способности окисных пленок, полученных в растворах 1–4, их дополнительно обрабатывают в кипящем 10–15%-ном растворе бихромата калия в течение 20–30 мин.

Толщина оксидной пленки на магнии и его сплавах достигает 0,5–5,0 мкм, в зависимости от состава сплава и режима обработки. Пленка окрашивается в различные цвета в зависимости от природы и количества легирующих компонентов и режимов оксидирования и может иметь серый (на литейных сплавах) или черный (на сплавах типа ВМ 65-1) цвет. Жаростойкость оксидных пленок на магнии достигает 150–160 °C.

Электрохимическое оксидирование (анодирование) Электрохимическое оксидирование (анодирование) магния и его сплавов производят в щелочных или кислых электролитах при наличии постоянного или переменного тока.

В отличие от свойств пленок, полученных при химическом оксидировании, у анодных пленок на магнии и его сплавах большая твердость, лучшая сопротивляемость механическим воздействиям, более высокие защитные свойства и жаростойкость, причем жаростойкость пленок, полученных в кислых электролитах, выше, чем в щелочных. Напряжение пробоя анодных магневых пленок 190–290 В, толщина достигает 80 мкм, основной недостаток — низкая эластичность. Кроме того, процесс нанесения пленок весьма трудоемок.

В табл. 117 приведены составы электролитов для анодирования магния и его сплавов и режимы их работы [19, 37, 44].

Электролиты 1–3, 6 работают на постоянном токе. Пленки, полученные в электролите 2, обладают высокой твердостью и износостойкостью, легко поддаются окрашиванию. Электролит 3 используют для анодирования литейных сплавов МЛ-8, МЛ-9, МЛ-10, МЛ-12, МЛ-14, МЛ-15, МА-15. Пленки, полученные в этом электролите, не меняют своих свойств при нагревании.

Электролит 6 образует анодные пленки широкой цветовой гаммы — от серого (сплав МЛ-5) до черного (МА-8) цвета. Оптимальная плот-

ТАБЛИЦА 117

РОВАНИЯ МАГНИЯ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

	KOH	J А/дм ²	t, °C	U, В	τ , мин	S, мкм
—	—	1–5	70–80	70–90	30–40	30–50
80–90	—	3–8	48–50	70–80	10–15	30
—	—	0,5–5	18–25	120–150	20–40	4–6
300	—	6	30	—	5	6–8
—	—	4–6	60–70	90–120	10–20	30–50

ное стекло 20–30, едкий натр 200–250, фенол 3–4, при $J \leq 2$ А/дм², $t=70-80$ °C, г/л: калия 40, г/л, насыщенный раствор оксида магния 70 мл, борная кислота

литы — стальные.

мост тока зависит от природы анодируемого сплава и составляет 0,5 А/дм² для МА 8,1,0 А/дм² для МА 5,1,0—1,5 А/дм² для ВМ 65-1. Электролиты 4, 5, 7 используют для анодирования на перемешивании. Электролит 4 образует эмалевидные пленки. Электролит 7 применяют для получения анодных оксидных покрытий черного цвета. Электролит 5 используют для анодирования разных магниевых сплавов. Пленки, полученные в этом электролите, имеют высокую твердость и теплоустойчивость (до 350°C). В течение первых 5—7 мин напряжение на ванне повышается в зависимости от состава анодируемого сплава — для МЛ-5 и МЛ-7 оно составляет 75 В, для теплоустойчивых сплавов — 96 В. Плотность тока по мере роста пленки понижается.

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНИЯ
ТАБЛИЦА 118
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Химическое оксидирование		
Потемнение и растравливание поверхности деталей при обработке в растворе хромового ангидрида. Коричневая сползающая пленка (при оксидировании в растворе 1). Желто-зеленый налет на поверхности деталей (при оксидировании в растворе 6). Мелкие темные точки после наполнения оксидной пленки в растворе бихромата.	Высокое (>0,4 г/л) содержание ионов SO_4^{2-} в растворе	Сменить раствор
	Изменение состава раствора	Провести анализ раствора и откорректировать его до рецептурного значения
	Низкая концентрация уксусной кислоты в растворе	Провести анализ раствора и добавить уксусной кислоты
	Высокое (>0,8 г/л) содержание в растворе ионов Cl^-	Сменить раствор
Растворивание анодного металла	Наличие контакта с инородными металлами	Исключить непосредственный контакт деталей с инородными металлами
Электрохимическое оксидирование		
Растворивание анодного металла	Плохой контакт из деталей с подвешивающим приспособлением	Обеспечить жесткий контакт изделия с подвеской
Растворивание оксидной пленки	Повышение температуры электролита	Изготовить подвеску для приспособления из сплава типа АМ 2
	Увеличение продолжительности оксидирования	Снизить температуру до рецептурного значения Уменьшить время оксидирования

В табл. 118 приведены основные нарушения работы ванны химического и электрохимического оксидирования магния и способы их устранения.

Снятие неборозжачиваемых оксидных пленок. Некачественные оксидные пленки с деформируемыми магниевыми сплавами снимают в горячем растворе едкого натра 250—300 г/л, после чего обрабатывают в составе: г/л: едкий натр 550, нитрат натрия 70, нитрит натрия 200. После этого детали промывают холодной проточной водой, выдерживают в растворе хромового ангидрида 200 г/л при комнатной температуре в течение 10—15 мин.

14.1.3.2. Титан и его сплавы

Титан и его сплавы оксидируют электролитически на аноде. Оксидирование повышает антифрикционные свойства и химическую стойкость титана в растворах серной, соляной и фосфорной кислот. Оксидные пленки повышенной толщины обладают высокой адсорбционной способностью, электроизоляционными свойствами не обладают. Цвет пленки зависит от состава сплава и режима электролиза и изменяется от светло-зеленого с коричневым оттенком до темно-серого с зеленоватым оттенком.

Перед оксидированием изделия обезжиривают, промывают и подвергают специальному активированию в растворе состава, г/л: азотная кислота 350—400, соляная кислота 28—35, плавиковая кислота 28—35 при 15—25°C в течение 5—10 с.

Электролитическое оксидирование (анодирование) титана и его сплавов проводят в растворах серной, щавелевой, фосфорной и хромовой кислот или их смесей. Ниже приведены составы электролитов для электрохимического оксидирования титана и его сплавов и режимы их работы [19, 44].

Электролиты 1—3 — растворы серной кислоты. В электролите 1 с концентрацией серной кислоты 180 г/л при 80—100°C, $J_a = 0,5$ А/дм², $U = 80 \times 100$ В, $t = (2-8)$ ч анодные пленки толщиной 0,8—2,5 мкм получают плотными, блестящими, черного цвета. Пленки толщиной 0,2—0,3 мкм, полученные в электролите 2, с концентрацией серной кислоты 400 г/л при 18—25°C, $J_a = 1$ А/дм², $U = 30$ В, $t = 10$ мин, служат как подслои перед нанесением гальванического покрытия на титан и его сплавы. Электролит 3, серная кислота 350—400 г/л, соляная кислота 60—65 г/л используют при 40—50°C, $J_a = 2-4$ А/дм² для получения толстых (20—40 мкм) анодных пленок. Плотность тока постепенно повышают через каждые 2—3 мин на 0,5 А/дм² до напряжения пробоя, после которого устанавливается указанная анодная плотность тока, при которой продолжают электролиз до получения пленки заданной толщины.

В электролите 4 — растворе щавелевой кислоты с концентрацией 50 г/л — при 18—25°C, $J_a = 1,0-1,5$ А/дм², $U = 100-200$ В, $t = 1$ ч образуются оксидные пленки толщиной 0,2—0,3 мкм с высокими антифрикционными свойствами. Анодную плотность тока в начале процесса устанавливают 1,0—1,5 А/дм² и поддерживают постоянной в течение 5—10 мин при напряжении 90—110 В. Затем J_a уменьшают до 0,2—0,3 А/дм², а напряжение поддерживают равным 110—120 В.

Электролит 5 состава, г/л: хромовый ангидрид 140, борная кислота 4, дает большую гамму цветов в зависимости от времени электролиза и приложенного напряжения. Микротвердость анодных пленок, полученных в этом электролите при 95—100°C, $U = 95 \times 100$ В, $t < 2$ ч, составляет 3,2—3,5 ГПа.

При анодировании титана и его сплавов используются свинцовые катоды

14.1.3.3. Хром, цинк, кадмий, медь

Оксидирование хрома, меди, цинка и кадмия несколько повышает их защитные свойства в атмосферных условиях и придает высокий декоративный вид изделиям из этих металлов. Более подробно способы оксидирования металлов посредством оксидирования рассмотрены в гл. 13.

Оксидируют хром электролитическим методом. Для получения черных оксидных пленок на хrome используется электролит состава, г/л: хромовый ангидрид 150–250, борная кислота 15–20, нитрат натрия 4–5, гидроксид бария 1–2.

Оксидирование ведут на катоде при комнатной температуре, $J_a = 40 \div 50$ А/дм², $\tau = 15 \div 20$ мин.

Для получения оксидных темно-голубых пленок на хrome используют электролит состава, г/л: хромовый ангидрид 250–300, гексациано-(II) феррат 2–3 при 18–25 °С, $J_a = 20 \div 30$ А/дм², $\tau = 40 \div 60$ мин.

Для электрохимического получения оксидных бархатисто-черных пленок толщиной 1,0–1,2 мкм на меди используют электролит состава, г/л: едкий натр 150–200, молибдат аммония 10–15 при 80–100 °С, $J_a = 0,8 \div 2,0$ А/дм², $\tau = 8 \div 15$ мин. Для оксидирования фосфористой бронзы применяют электролит состава, г/л: едкий натр 400, бихромат калия 50, молибдат аммония 10 при 80–100 °С, $J_a = 2 \div 4,0$ А/дм².

Оксидирование цинка и кадмия и их сплавов и покрытий производят как химическим, так и электрохимическим способом с использованием следующих растворов.

Раствор 1 состава, г/л: нитрат калия 70–80, фосфорная кислота 1–2, применяют для химического оксидирования цинка при 65–75 °С, $\tau = 30 \div 40$ мин.

Растворы 2–4 используют для электрохимического оксидирования цинка и его сплавов. Раствор 2, состава, г/л: бихромат калия 45–50, едкий натр 45–50 применяют для оксидирования цинковых электролитических покрытий при 18–25 °С, $J_a = 1,5 \div 2,0$ А/дм², $\tau = 10 \div 15$ мин. Раствор 3 — едкий натр 20–25 г/л — для оксидирования цинковых сплавов при 40–45 °С, $J_a = 6 \div 12$ А/дм², $\tau = 10 \div 60$ мин. Продолжительность оксидирования зависит от состава сплава. При содержании в сплаве 2 % Al длительность оксидирования 10–15 мин, при содержании в цинковом сплаве 7,5 % Al и 2,5 % Cu — 40–60 мин. Раствор 4 состава, г/л: бихромат калия 150–250, серная кислота 8–14, борная кислота 20–40 используют для оксидирования оцинкованного железа при (18–25) °С, $J_a = 0,1 \div 0,3$ А/дм², $\tau = 10 \div 20$ мин.

Раствор 5 состава, г/л: едкий калий 25, карбонат натрия 50, используют для электрохимического оксидирования кадмия при (18–25) °С, $J_a = 5 \div 7$ А/дм², $\tau = 2 \div 3$ мин.

Оксидные пленки на меди, цинке, кадмий и их сплавах имеют сравнительно низкую коррозионную стойкость. Для повышения защитной способности их необходимо покрывать бесцветным лаком или промасливать.

14.1.4. Оксидирование алюминия и его сплавов

Изделия из алюминия и его сплавов для повышения коррозионной стойкости подвергают специальной обработке — оксидированию как химическим, так и электрохимическим методом.

Оксидирование не только повышает коррозионную стойкость изделий

из алюминия и его сплавов, но и благоприятно влияет на эксплуатационные характеристики обрабатываемых деталей, повышая их твердость и износостойкость, жаростойкость и теплоустойчивость, придавая им разнообразие электрические свойства и т. д. Коэффициент теплового излучения оксидированного алюминия достигает 80 % его величины для абсолютно черного тела. Удельное объемное электросопротивление оксидной пленки составляет $10^{12} \div 10^{13}$ Ом·см. Оксидный слой в большинстве случаев имеет микропористую структуру и вследствие этого обладает высокой адсорбционной способностью, что может влиять как положительно, так и отрицательно на качество покрытия [17, 19].

Для получения качественных оксидных покрытий необходим жесткий, пружинящий контакт обрабатываемых изделий с подвешивающим приспособлением. Подвески для оксидирования изготавливаются из алюминия, дюралюминия или титана.

Если подвески из алюминия используют многократно, то перед каждой новой загрузкой с их поверхности необходимо удалить оксидную пленку. Для этой цели используют 10–20 % -ный раствор едкого натра или раствор, содержащий ортофосфорную кислоту 35 мл/л и хромовый ангидрид 20 г/л при 90–100 °С, $\tau = 5 \div 10$ мин.

Оксидный слой, образующийся на титановых подвесках, периодически удаляют в разбавленной серной кислоте.

При изготовлении подвесок из титана марки ВТ-1 их предварительно анодно окисляют при напряжении, в два раза превышающем напряжение окисления алюминия. Такая обработка приводит к образованию плотной пленки диоксида титана и в процессе оксидирования ток не расходуется на окисление материала подвески.

14.1.4.1. Химическое оксидирование

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов проводят с целью защиты изделий от коррозии или в качестве грунта под окраску. Толщина оксидных пленок при этом составляет 0,5–4,0 мкм.

Пленки, получаемые при химическом оксидировании, по своим защитным и физико-механическим свойствам значительно уступают полученным при электрохимическом оксидировании алюминия. Химическое оксидирование применяют главным образом в тех случаях, когда процесс анодирования затруднен и экономически нецелесообразен — при покрытии сложнопрофильрованных и крупногабаритных деталей, внутренних поверхностей длинных и толстостенных труб, больших сварных конструкций, а также для оксидирования деталей малотоннажного назначения. При этом следует учитывать, что процесс химического оксидирования весьма прост в эксплуатации и в 2–3 раза экономичнее электрохимического оксидирования.

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов проводят в щелочно-хроматном, фосфатно-хроматном и хроматно-фторидном растворах [19, 23].

Щелочно-хроматные растворы образуют оксидные пленки толщиной ≤ 2 мкм с низкими механическими свойствами. Эти пленки применяют главным образом как грунт под окраску.

Фосфатно-хроматные растворы формируют оксидные пленки большей толщины — до 3–4 мкм с более высокими защитными и физико-механическими свойствами. Эти покрытия применяют для защиты изделий от коррозии, а также как грунт под лакокрасочное покрытие.

Пленки из хроматно-фторидных растворов тонкие, но плотные, имеют низкое электросопротивление. Их используют для получения токопроводного оксидного покрытия.

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Раствор	CrO ₃	Na ₂ CrO ₄	NaF*	KHF ₂	Na ₂ CO ₃	NaOH
1	—	10—20	—	—	40—60	2—3
2	—	15	—	—	50	2,5
3	3—4	—	—	—	—	—
4	5—10	—	3—5	—	—	—
5	7	—	3—5	—	—	—
6	5—7	—	—	3—5	—	—
7	5—8	—	—	1,5—2,0	—	—

Примечание. Раствор 3 содержит кренилфторид натрия 3—4 г/л, рас-
 ля 0,5—1,0 г/л.

* Допускается замена 40 %-ной плавиковой кислотой в количестве 4 мл/л.

В табл. 119 приведены составы растворов для химического окси-
 дирования алюминия и его сплавов и режимы их работы.

Растворы 1—3 щелочно-хроматные. Раствор 2 используют для окси-
 дирования крепких деталей. По мере выработки раствора 3 температу-
 ру его повышают до 90—100 °С, а продолжительность обработки до
 15—20 мин.

После оксидирования детали необходимо тщательно промыть. Тем-
 пература промывки и сушки не должна превышать 50—60 °С. При бо-
 лее высокой температуре ухудшается качество пленки и может про-
 изойти ее разрушение.

Растворы 4—6 фосфатно-хроматные. Соотношение концентрации в
 растворе хроматов и фторидов CrO₃:F=0,2—0,4. По мере выработки
 раствора продолжительность оксидирования увеличивают до 20—
 25 мин. Раствор 5 можно использовать для оксидирования крупногаба-
 ритных конструкций многократным протиранием тампоном или кистью.
 Раствор 6 пригоден для оксидирования разнотипных алюминиевых сплавов.
 Пленки, образующиеся в этом растворе, толщиной <3 мкм малопорис-
 ты, обладают электроизоляционными свойствами, не окрашиваются кра-
 сителями.

Пленки, полученные в фосфатно-хроматных растворах, содержат
 соединения хрома. Непосредственно после оксидирования они очень
 чувствительны к воздействию водяного пара. Поэтому перед сушкой с
 их поверхности необходимо удалить скатым воздухом остатки влаги.
 Во избежание механического повреждения свежесозданной пленки
 нельзя допускать сильного напора струи воздуха. Температура сушки
 50—60 °С.

Раствор 7 хроматно-фторидный. Сушат детали сначала теплым сжа-
 тым воздухом, а затем в сушильном шкафу при 50—60 °С в течение 3—
 4 ч или при комнатной температуре в течение 24 ч.

14.1.4.2. Электрохимическое оксидирование

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов — один из
 наиболее распространенных процессов современной гальванотехники. Он
 получил также название анодирования. Анодирование позволяет широко

ТАБЛИЦА 119
АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

H ₂ PO ₄	t, °C	τ, мин
—	80—100	3—10
—	80—85	3—5
—	15—30	8—15
40—60	15—30	5—20
40—50	20—25	10—15
40—50	15—25	5—7
—	15—30	1—5

твор 7 — гексафторо-(II)феррат ка-

изменять свойства поверхности, та-
 кие как коррозионную стойкость,
 твердость, износостойкость, электри-
 ческие свойства [17, 19, 23].

При анодном оксидировании
 происходит одновременно два про-
 цесса — образование оксидной пленки
 на аноде и растворение ее электро-
 литом анодирования. Если образо-
 вавшаяся пленка не растворяется в
 электролите, то образуются тонкие
 компактные пленки, практически бес-
 пористые с высоким электросопротив-
 лением, рост которых прекращается,
 когда весь анод покрывается плен-
 кой. Для образования толстых анод-
 ных пленок необходимо обеспечить
 доступ ионов кислорода к поверхно-
 сти анода в течение всего времени
 электролиза. Это происходит в элек-
 тролитах, оказывающих определенное
 растворяющее действие на оксидную

пленку. При этом скорость роста пленки определяется соотношением
 двух одновременных процессов — ее формирования в результате элек-
 трохимического окисления металла у основания пор и химического рас-
 творения пленки в электролите.

Для получения практически используемых анодных пленок на алу-
 минии и его сплавах подбирают такие электролиты и условия электро-
 лиза, при которых скорость образования пленки превышает скорость
 ее растворения.

Электролиты для анодного окисления (анодирования)

Алюминий и его сплавы анодируют в растворах серной, хромовой, ша-
 велевой, сульфосалициловой (и других) кислот и их смесей [17, 19, 23].

Наиболее распространен сернокислотный электролит. По сравнению
 с другими электролитами анодирования он отличается дешевой и
 возможностью использования при низком напряжении. Оксидные плен-
 ки, полученные в сернокислотном электролите, обладают высокими за-
 щитными и декоративными свойствами, легко окрашиваются, имеют
 высокую твердость, особенно при получении толстых слоев, высоким
 термостойкостью и электроизоляционными свойствами, хорошей адгезией к ла-
 ко-расочным покрытиям. Сернокислотный электролит можно использо-
 вать для всех алюминиевых сплавов, имеющих промышленное приме-
 нение. Однако травящее действие этого электролита высоко, и поэтому
 он непригоден для анодирования деталей сложной конфигурации, из-
 делий, имеющих сварные и клепаные конструкции. Травящее действие
 этого электролита с повышением температуры раствора, особенно при
 получении толстых покрытий, резко возрастает.

Оптимальная концентрация серной кислоты в сернокислотном
 электролите для анодирования составляет 180—200 г/л. Режим элек-
 тролиза зависит от состава обрабатываемого материала, назначения по-
 крытия. Анодирование в серной кислоте проводят как при постоянном,
 так и при переменном токе. Катоды при анодировании на постоянном
 токе служат свинец или сталь 12Х18Н9Т. При анодировании на пере-
 менном токе детали зажимают на обе штанги. Анодная пленка фор-
 мируется только в течение анодного полупериода. При использовании
 трехфазного тока плотность тока на крайних штангах ванны на 20—25 %

ниже, чем на средней. Во избежание разнотолщинности покрытия на удерживающее приспособление необходимо загружать детали только из одинакового материала.

В табл. 120 приведены режимы анодного оксидирования алюминия и его сплавов в серной кислоте.

ТАБЛИЦА 120
РЕЖИМЫ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ
В СЕРНОКИСЛОТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ*

Обрабатываемый материал	$t, ^\circ\text{C}$	$J_a, \text{А/дм}^2$	$U, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$
Алюминий (плакированный), его деформируемые и литейные сплавы с пористостью балла ≤ 5 , Алюминий, сплавы АМг, АМг2, АМг3, АМг5, АМг6, АМг	15—23** (17—25)	0,8—2,0 (1,2—2,5)	24 (18—26)	15—60** (30—40)
Сплавы с высоким содержанием меди: Д1, Д16, АЛ4, АЛ12, АЛ17	18—23	1,0—1,5	12—18	30—40
Сплавы с высоким содержанием кремния	16—25	1,5—2,0	17—20	40—60
Алюминиевые, дуралюминовые, силуминовые детали сложной конфигурации**	16—23	2,0	18—28	40—50
	13—25	0,5—1,0	12—20	50—80

* В скобках — режим при переменном токе (допускается снижение концентрации серной кислоты в электролите до 130—150 г/л).

** При перемешивании электролита допускается повышение температуры до 25 $^\circ\text{C}$.

*** Продолжительность анодирования с последующей окраской органическими красителями в светлые цвета 16—25 мин, в темные — 40—60 мин.

**** Допускается повышение концентрации серной кислоты в электролите до 230 г/л.

Приготовление сернокислотного электролита. Расчетное количество серной кислоты (плотностью 1,84) вливают в рабочую емкость с охлажденной водопроводной водой и тщательно размешивают.

Предельно допустимое содержание примесей в электролите анодирования, г/л: алюминий 30, магний 3, хлор (в пересчете на хлорид натрия) 0,1, медь 0,2 (для электролитов, работающих на переменном токе).

В хромосидном электролите анодируют детали сложной конфигурации с клепаными и сварными соединениями, литейных сплавов с высоким содержанием кремния. Оксидные пленки, полученные из этих электролитов, имеют низкую пористость, бесцветные, стекловидные, практически не изменяют размеров деталей, сохраняют блеск полированного алюминия. Их толщина от 2 до 5 мкм.

Оксидные пленки, полученные в хромосидном электролите, обладают более высокими защитными свойствами и эластичностью, но меньшей твердостью и износостойкостью, чем пленки, полученные в сернокислотном электролите. Из-за малой пористости они не окрашиваются органическими красителями и не уплотняются.

Анодирование в хромосидном электролите более трудоемко и менее экономично, чем в сернокислотном электролите, так как процесс идет при повышенном напряжении, требует строгого соблюдения электрического и теплового режима. Сплавы с высоким содержанием меди и других тяжелых металлов не рекомендуются анодировать в хромосидном электролите [19].

Анодирование в этом электролите проводят в разбавленных (30—55 г/л) и концентрированных (90—100 г/л) растворах хромового ангидрида. Процесс идет при постоянном токе. В качестве катодов используется коррозионностойкая сталь 12Х18Н9Т или алюминий марки А0. Отношение поверхности катода к поверхности обрабатываемых изделий не должно превышать 5:1.

В табл. 121 приведены составы электролитов для анодирования алюминия и его сплавов в хромосидном электролите и режимы их работы.

ТАБЛИЦА 121
СОСТАВ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Электролит	CrO_3	$t, ^\circ\text{C}$	$J_a, \text{А/дм}^2$	$U, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$
1	30—35	30—40	$\leq 3,1$	≤ 40	30—60
2	30—35	40±2	0,2—0,3	40—50	70—80
3	50—55	40±2	0,2—2,5	≤ 50	70—80
4*	90—100	36±2	0,3—0,5	≤ 40	45—60
5	85—100	36—38	1,0—2,5	≤ 40	30—35

* Приведены значения t и J_a для алюминия и его сплавов. Для гетерогенных сплавов $t = (32 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $J_a = 0,4 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$.

Электролит 1 рекомендован ГОСТ 9047—75 и предназначен для анодирования алюминия и его сплавов, в том числе литейных. Электролит рекомендован для анодирования деталей I и II классов точности, изделий со сварными и клепаными соединениями. Напряжение в течение первых 5—15 мин следует поднимать от 0 до 40 В.

Электролиты 2 и 3 используют для анодного оксидирования алюминия и его сплавов АМг, АМг, АЛ2, АЛ9. В электролите 2 анодируют детали, имеющие малые допуски с полированной поверхностью. В электролите 3 неполированные детали с большими допусками. Электролит не пригоден для анодирования сплавов алюминия с содержанием меди $> 0,5 \%$.

Напряжение в течение первых 25 мин электролиза поднимают до 40 В, выдерживают при этом значение 35 мин, затем повышают напряжение в течение 5 мин до 50 В и поддерживают его до конца процесса.

Электролит 4 — концентрированный хромосидный электролит для анодирования алюминия, сплавов и гетерогенных сплавов алюминия. Напряжение в течение первых 5—10 мин электролиза постепенно повышают до 40 В и поддерживают на этом уровне 40—50 мин. Скорость повышения напряжения должна быть такой, чтобы плотность тока при этом не превысила 2—2,5 А/дм². Электролит 5 применяют для ускоренного анодирования. Не допускается одновременная обработка в элек-

тролите плакированного и неплакированного алюминия, а также литых кремнистых сплавов и сплавов с содержанием меди >5%. Напряжение в течение первых 5 мин поднимается от 0 до 40 В и затем под держивается постоянным.

Электролит готовят, растворяя хромовый ангидрид в дистиллированной воде. Перед составлением электролита из хромового ангидрида следует удалить избыток анионов SO_4^{2-} введением $BaCO_3$. Допустимое содержание сульфат-ионов в хромовом ангидриде 0,1 г/л; хлоридов 0,05 г/л, соответственно в электролите 0,5 и 0,02 г/л. При перекосах в электролите трехвалентного хрома его удаляют проработкой раствора на свинцовых анодах, стальных катодах, $J_a = 0,2-0,3$ А/дм².

Электрохимическое окисливание в щавелевой кислоте позволяет получать на алюминии и большинстве его сплавов толстые пленки с высокими электроизоляционными свойствами (пробное напряжение при толщине пленки 25-30 мкм составляет 100-300 В). Однако твердость таких пленок ниже, чем получаемых в сернокислотном электролите.

Цвет оксидных пленок, получаемых в щавелевокислотном электролите, зависит от толщины покрытия и состава обрабатываемого сплава. Так, при толщине оксидной пленки 5 мкм цвет ее серовато-белый, при 15 мкм — желтый, при 50 мкм — золотисто-желтый, а при <100 мкм — коричнево-желтый. Естественно окрашенные пленки можно использовать в декоративных целях. Кроме того, в электролите можно получать пленки разных степеней прозрачности: прозрачные, полупрозрачные, опалесцирующие, молочные, а при введении некоторых добавок — и непрозрачные типа эмалей.

Стоимость анодирования в щавелевокислотном электролите значительно выше, чем в других электролитах (за исключением сульфосалицилового), и его используют главным образом для получения электроизоляционных покрытий и оксидирования литейных сплавов.

Анодирование в щавелевокислотном электролите проводят при постоянном и переменном токе. При оксидировании на переменном токе покрытия получают более мягкими и эластичными, чем при постоянном токе. В качестве материала катода используют свинец или сталь марки 12Х18Н9Т.

В табл. 122 приведены составы электролитов для анодирования в щавелевой кислоте и режимы их работы.

Электролит 1 рекомендован ГОСТ 9.047—75 для получения электроизоляционных покрытий на алюминии и его деформируемых сплавах типа АМг, АМц, АД31. По мере увеличения омического сопротивления

ТАБЛИЦА 122
СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ АНОДИРОВАНИЯ
В ШЩАВЕЛОВОЙ КИСЛОТЕ

Электродит	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	$t, ^\circ C$	$J_a, A/dm^2$	U, B	$\tau, мин$
1	40—50	15—25	2,5—3,5	<120	<120
2	30—50	20	1,0—2,0	30—35	20—30
3	50—100	30	1,0—2,5	50—65	10—30
4*	40—50	25—35	2,0—3,0	<60	40—60

* Электролит содержит хромовый ангидрид 0,5—1,0 г/л

(в результате роста оксидной пленки) плотность тока понижается, и для ее поддержания на постоянном уровне необходимо увеличить напряжение к концу электролиза до 100—120 В. Анодирование ведут на постоянном токе с перемешиванием раствора.

Электролиты 2—3 применяют для защитно-декоративного анодирования алюминия и его сплавов АД1, АМц, АМг, Вв95, Д16 на постоянном токе. Напряжение к концу электролиза достигает 60—70 В (электролит 2) и 90—100 В (электролит 3). Толщина оксидных пленок 8—15 мкм.

Электролит 4 используют для анодирования ленты и проволоки в установках на прокат на переменном токе. Напряжение в процессе электролиза возрастает от 20 до 60 В.

Приготовляя электролит, щавелевую кислоту растворяют в воде, нагретой до 50—60 °С. Вредными примесями при анодировании в щавелевокислотном электролите являются хлор (>0,04 г/л) и алюминий (>30 г/л).

Анодирование в электролитах на основе сульфосалициловой кислоты позволяет получать твердые, электроизоляционные, защитные и защитно-декоративные покрытия. Эти электролиты образуют плотные пленки разных цветов — от серо-черного до коричнево-бронзового в зависимости от состава сплава, что используется для получения декоративных покрытий [19, 23].

Сульфосалициловые электролиты анодирования могут содержать серную кислоту (двухкомпонентные электролиты) или серную и щавелевую кислоты одновременно (трехкомпонентные электролиты). Преимуществом этих электролитов является то, что при одинаковом режиме электролиза (анодной плотности тока, продолжительности) температура электролита (анодной плотности тока, продолжительности) температура электролита, что позволяет вести формирование оксидных пленок большей толщины без глубокого охлаждения. Кроме того, скорость растворения оксидных пленок в этих электролитах по сравнению с сернокислотными в 10 раз меньше, а алюминий почти не растворяется.

Анодирование в сульфосалициловом электролите ведется при постоянном токе с использованием анодов свинцовых или из стали 12Х18Н9Т. Двухкомпонентный сульфосалициловый электролит состава, г/л: сульфосалициловая кислота 10,0, серная кислота 5, используют при $t = (20-40) ^\circ C$, $J_a = 1-3$ А/дм², $U_{ан} = 25-30$ В, $U_{кат} = 70-120$ В, $\tau = 20-60$ мин. Электролит необходимо перемешивать скатым воздухом. Для поддержания за данной температуры достаточно охлаждать раствор с помощью эжектора с проточной водопроводной водой. Толщина покрытия 25—30 мкм.

У пленок, осажденных из этого электролита, при 20 °С наиболь-

ТАБЛИЦА 123
СОСТАВЫ, г/л ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ АНОДИРОВАНИЯ

Электродит	$C_{10}H_6O_8 \cdot 2H_2O$	H_2SO_4	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	$J_a, A/dm^2$	$t, ^\circ C$	U, B	$\tau, мин$
1	90—110	2—4	27—33	1,5—3	10—28	<100	20—120
2	80—100	3—5	30—40	1,5	10±5	70—85	100
3	100	4	30	2—3	10—30	60—80	40—120

ная твердость, при 40°C — максимальная эластичность и лучшие электроизоляционные свойства.

Составы и режимы работы трехкомпонентных сульфосалициловых электролитов анодирования приведены в табл. 123.

Электролит 1 рекомендует ГОСТ 9047—75 для анодного окисления алюминия и его сплавов, включая литейные (Д16, В95, АМг, АМг2, АМг3, АМг6, А16). Режим анодирования определяется составом сплава. Процесс идет с перемешиванием раствора.

Ниже приведены режимы обработки алюминиевых сплавов в трехкомпонентном сульфосалициловом электролите анодирования

Материал	Алюминий	Д16	В95	АЛ2	АМг	АМг
$t, ^\circ\text{C}$	18—28	10—18	10—20	10—18	18—23	18—23
$J_{\text{в}}, \text{А/дм}^2$	3,0	1,5	2,0	2,0	2,0—3,0	3,0

Для деталей с размерами больше 300×200 мм анодная плотность тока снижается в 1,5—2 раза и соответственно увеличивается время анодного окисления.

Электролит 2 используют для анодирования деталей, изготовленных методами литья, имеющих посадочные места. Микротвердость пленок, полученных в этом электролите, достигает 3,5—6,5 ГПа, толщина до 20 мкм.

Электролит 3 применяют для получения оксидных пленок толщиной до 20 мкм с высокими электроизоляционными свойствами. Напряжение в процессе электролиза возрастает с 25—30 до 60–80 В, что значительно ниже, чем в шавельноокислом электролите анодирования. Детали сложной формы следует анодировать при 20—30°C и $J_{\text{в}}=2\div3 \text{ А/дм}^2$. Скорость роста анодной пленки зависит от состава сплава: на чистом и техническом алюминии она составляет 1 мкм/мин, на сплаве АД1 в 1,5 раза выше, чем на сплаве В95.

Твердые электроизоляционные пленки с достаточно высокой коррозионной стойкостью образуются при анодировании в так называемом универсальном электролите состава, г/л [5]: серная кислота 180—210, шавелевая кислота 17—20, этиловый спирт (плотностью 0,8—0,81) 40—100.

Режим электролиза в этом электролите (см табл. 124) зависит от состава сплава и требований, предъявляемых к покрытию. Напряжение в течение первых 15 мин электролиза необходимо поднять от нуля до заданного значения и далее поддерживается постоянным до окончания

ТАБЛИЦА 124

РЕЖИМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УНИВЕРСАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Покрытие	$t, ^\circ\text{C}$	$J_{\text{в}}, \text{А/дм}^2$	$U_{\text{пол}}, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$	$S, \text{мм}$
Электроизоляционные					
АЛ9	10—30	4—6	40—60	50—60	55—65
АМг*	<15	3—5	35—45	40—70	70—140
Твердые АЛ9, АМг	10—15	3—5	35—40	25—35	30—35

* Отношение анодной поверхности к катодной 1:10.

процесса. Анодирование ведут с перемешиванием раствора при свинцовых катодах.

Пробное напряжение пленок, полученных в этом электролите, составляет 950—1700 В, микротвердость 3,3—5,2 ГПа.

По сравнению с другими электролитами анодирования универсальный электролит имеет следующие преимущества

1. Для получения твердых электроизоляционных толстослойных покрытий не требуется ни «глубокого» охлаждения раствора, как в серноокислом электролите, ни ведение процесса при высоком напряжении (>100 В), как в шавельноокислом электролите.

2. Электроизоляционные покрытия, полученные в этом электролите, не требуют пропитки специальными лаками.

3. Производительность процесса анодирования повышается в 2—4 раза.

4. Анодно-окисные покрытия, полученные в этом электролите, с последующим наполнением в танине или перексиде водорода, не отличаются по своей защитной способности от покрытий, рекомендуемых только для защиты от коррозии деталей из алюминиевых сплавов.

При приспособлении электролита в подогретой воде с перемешиванием раствором расчетное количество шавельной кислоты. После остывания раствора до комнатной температуры в него отдельными порциями (<20 мл/л) вводят серную кислоту. В последнюю очередь добавляют этиловый спирт концентрации >100 г/л, и тщательно перемешивают раствор.

Допустимое содержание примесей в электролите, г/л: алюминия <25; хлор ионов 0,002; медь 0,05; железа 0,2.

В табл. 125 приведены основные нарушения процесса анодирования в разных электролитах и способы их устранения

Твердое анодирование

Твердое или глубокое анодирование — процесс электрохимического получения оксидных пленок на алюминии и его сплавах толщиной 40—300 мкм. Образующиеся при этом пленки характеризуются высокой твердостью, износостойкостью и жаростойкостью, которая значительно превосходит жаростойкость основного металла, хорошими электро- и термоизоляционными свойствами, обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью. Пористость этих покрытий на технически чистом алюминии составляет 20%, на сплавах — до 35%. Однако несмотря на хорошее сцепление твердых оксидных пленок с основным металлом, они имеют значительную хрупкость, которая возрастает с увеличением толщины покрытия, вследствие чего процесс твердого анодирования нельзя применять для деталей, испытывающих ударные нагрузки.

Твердость пленок зависит от состава сплава. Выше всего она на чистом алюминии (до 12—15 ГПа), на техническом алюминии (5—5,2 ГПа), сплаве АВ—4,8—5,0 ГПа, на АЛ9 4,5—4,8 ГПа, на Д16—3,3—3,5 ГПа [19, 23].

Твердое анодирование большей частью проводят в 17—30%-ных растворах серной кислоты. При этом имеет место сильное растравливание формирующейся оксидной пленки. Установлено, что скорость растворения оксидной пленки возрастает в 10 раз при повышении температуры раствора на каждые 22—23°C. Для предотвращения сильного растравливания пленки процесс приходится вести при охлаждении электролита до минусовых температур. Наиболее толстые, твердые оксидные пленки с наименьшей пористостью образуются при температуре раствора от —4 до —8°C.

На деталях, подвергавшихся толстослойному анодированию, не допускается наличие острых углов, кромок, заусенцев и других заострен-

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
АНОДИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Сернокислотный электролит		
<i>Окисливание постоянным током</i>		
Отсутствие пленки на отдельных участках оксидируемой детали Радужная, тонкая пленка Рыхлая, мажущая пленка	Плохой контакт детали с подвешивающим приспособлением Плохой контакт детали с подвеской Повышение температуры электролита выше 23 °C Завышенная плотность тока и температура электролита, большая продолжительность анодирования	Улучшить контакт, изменить конструкцию подвески Обеспечить прочный и надежный контакт Снизить температуру электролита до репертурного значения Вести процесс согласно заданному технологическому режиму
Непрозрачная матовая анодная пленка	Температура электролита < 15 °C Накопление меди в электролите свыше 0,2—0,4 г/л	Повысить температуру раствора до 18—20 °C Добавить в электролит хромовый ангидрид 2—3 г/л или азотную кислоту 6—8 г/л для предупреждения образования пятен растравливания
Повышенная хрупкость пленки Темные полосы и пятна при анодировании медесодержащих сплавов	Завышенная концентрация серной кислоты в электролите Повышенная (> 23 °C) температура раствора. Большая продолжительность процесса	Откорректировать раствор и проводить процесс согласно заданному технологическому режиму
Растравливание оксидированной поверхности	Плохая промывка после оксидирования, отсутствие нейтрализации	Улучшить и ускорить промывку после анодирования, проводить нейтрализацию
Появление на оксидированных деталях мутного растравливания Серый порошкообразный налет на оксидированных деталях Рыхлая пленка, сползающая с детали после окрашивания	Плохая очистка деталей перед оксидированием Накопление в электролите алюминия > 30 г/л	Улучшить очистку деталей перед оксидированием Удалить алюминий или замесить электролит
<i>Окисливание переменным током</i>		
Зеленоватый оттенок и растравливание оксидной пленки	Большое содержание примесей меди в электролите	Проработать электролит постоянным током, оксидируя медь на катоде

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Серые полосы на пленке при оксидировании в свежеритгованном электролите	Примеси тяжелых металлов (кроме меди и алюминия) в электролите	Проработать электролит постоянным током или сменить раствор
Хромовокислотный электролит		
Растравливание поверхности, образование желтых пятен	Заниженное содержание хромового ангидрида в электролите	Провести химический анализ и довести содержание хромового ангидрида в электролите до репертурного значения Снизить температуру до заданного технологического значения
Замедление скорости формирования анодной пленки	Повышенная температура электролита	Содержание ионов SO_4^{2-} в электролите $\leq 0,01$ % Содержание ионов SO_4^{2-} в электролите должно быть > 0,03 %
Непрозрачная пленка	Содержание ионов SO_4^{2-} в электролите $\leq 0,01$ %	Содержание ионов SO_4^{2-} в электролите должно быть > 0,03 %
Полупрозрачная пленка	Высокое (> 0,5 г/л) содержание ионов SO_4^{2-} в электролите	Осадить избыток SO_4^{2-} гидроксидом или карбонатом бария (1 г/л $Ba(OH)_2$ осаждает 0,2 г/л сульфата)
Образование анодной пленки замедляется	Высокое (> 0,5 г/л) содержание ионов SO_4^{2-} в электролите	Осадить избыток SO_4^{2-} гидроксидом или карбонатом бария (1 г/л $Ba(OH)_2$ осаждает 0,2 г/л сульфата)
Универсальный электролит		
Низкие электроизоляционные свойства пленки при правильном режиме анодирования	Низкое содержание этилового спирта в электролите	Провести химанализ и откорректировать электролит
Пленка зеленоватого оттенка, снижение электроизоляционных свойств	Низкое содержание щавелевой кислоты в электролите	Добавить щавелевую кислоту по данным химанализа
Черная, мажущаяся пленка, снижение электроизоляционных свойств	Недостаточное содержание серной кислоты в электролите	Добавить серную кислоту

РЕЖИМЫ ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ПОСТОЯННЫЙ

Сплавы	$J_{\Sigma}, \text{А/дм}^2$	$J_I = \text{const} / J_{II} = \text{var}$	$t, \text{мин}$	$S, \text{мм}$	$H_{\text{пл}}, \text{ГПа}$
Д1, Д16	5—10	1/1	20—40	60	5
Силумины	2,5—10	3/1	30—90	100	5

ных мест, так как в этих местах обычно происходит значительный местный разогрев, что может привести к прожогу или растравливанию детали. Все острые углы должны быть скруглены на радиус $\geq 0,5$ мм. Детали из листового материала толщиной $\leq 0,8$ мм не рекомендуются подвергать твердому анодированию. При обработке резьбовых деталей необходимо соблюдать следующие требования на поверхности резьбы не должно быть зазоров и рисок, вершину и впадину резьбы следует закруглять до радиуса 0,2 мм.

Ниже приведены системы сернокислотных электролитов для твердого анодирования алюминия и его сплавов с катодами из свинца или стали 12Х18Н9Т и режимы их работы [19, 23]

Электролит	1	2	3
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{г/л}$	180—200	300—380	200
$J_{\Sigma}, \text{А/дм}^2$	2,5—5,0	0,5—2,5	2,5
$t, ^\circ\text{C}$	0—(—7)	(—5)—(—8)	(—5)—(—10)
$U, \text{В}$	≤ 90	≤ 65	20—40
$t, \text{мин}$	20—90	35—90	20—30

Продолжение

Электролит	4	5	6
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{г/л}$	300	170—180	300
$J_{\Sigma}, \text{А/дм}^2$	0,5—2,5	18—20	2,5
$t, ^\circ\text{C}$	2—4	(—15)—(—20)	2—4
$U, \text{В}$	≤ 80	20—25*	≤ 80
$t, \text{мин}$	—	10—15	—

* Начальный диапазон

Электролиты 1—2 рекомендованы ГОСТ 9047-75 для твердого анодирования алюминия и его сплавов при перемешивании раствора. Электролит 2 — преимущественно для анодирования сплавов алюминия с содержанием меди $> 4,5\%$. Плотность тока от 0,5 до 2,5 А/дм² увеличивают в течение 30 мин.

Электролит 3 используют для твердого анодирования шестерен, что позволяет повысить их износостойкость при толщине пленки 20—30 мкм в 5—10 раз.

Электролит 4 применяют для твердого анодирования сплавов алюминия с высоким содержанием меди (Д1, Д16).

Электролит 5 используют для ускоренного твердого анодирования. За 10—15 мин осаждается пленка толщиной 50 мкм.

Электролит 6 применяют для твердого анодирования алюминиевых сплавов АЛ4, АЛ5, АЛ9 с высоким содержанием кремния.

Твердое анодирование сплавов алюминия с высоким содержанием меди или кремния ведут с наложением переменного тока на постоянный. Это позволяет значительно повысить качество анодных пленок и сократить до минимума пригары на них, вести процесс с большой плотностью тока.

Электролиз при наложении переменного тока на постоянный ведут в 20 %-ном растворе серной кислоты при температуре от —3 до —5°C. Другие параметры электролиза приведены в табл. 126.

Анодные пленки, полученные при анодировании по описанному выше режиму на силумине, повышают его износостойкость по сравнению с неаодированным силумином в ~30 раз.

Для получения твердых анодных пленок на алюминии и его сплавах в серную кислоту в ряде случаев вводят добавку щавелевой кис-

лоты. Это позволяет снизить травящее действие серной кислоты и вести процесс при комнатной температуре.

Составы электролитов для твердого анодирования алюминия и его сплавов в двухкомпонентном сульфатно-оксалатном электролите и режимы их работы приведены в табл. 127.

ТАБЛИЦА 127

СОСТАВЫ, ПЛ., ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ С ДОБАВКОЙ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Электро- лит	H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$t, ^\circ\text{C}$	$J_{\Sigma}, \text{А/дм}^2$	$U, \text{В}$	$t, \text{мин}$
1	180—200	10—20	10—25	2—5	≤ 90	30—60
2	108—115	18—20	0—12	2,5—4	(12—18)— (50—75)	100—150

Электролит 1 применяют для твердого анодирования алюминия и его деформируемых сплавов.

Электролит 2 используют для твердого анодирования сплавов алюминия типа АМг. Силу тока постепенно повышают в течение первых 15 мин электролиза до заданного значения и поддерживают постоянным до окончания процесса. В процессе электролиза необходимо интенсивное перемешивание раствора. Соотношение катодной и анодной поверхностей 10 : 1.

Анодные пленки с высокой твердостью (5,9—6,9 ГПа) образуются и при анодировании сплавов алюминия марок АМг и АЛ9 в смеси щавелевой и лимонной кислот (по 25 г/л) при 45°C, $J_{\Sigma} = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 30$ мин, $S = 30 \times 40$ мкм.

Кроме того, твердое анодирование проводят в «универсальном» электролите анодирования, трехкомпонентном сульфатно-оксалатном электролите (см. табл. 123, 124) и ряде других электролитов. Режимы твердого анодирования в трехкомпонентном сульфатно-оксалатном электролите приведены в табл. 128.

Основные неполадки в работе электролитов твердого анодирования и способы их устранения приведены в табл. 129.

Эматалирование

Эматалирование — электрохимический процесс получения непрозрачных оксидных пленок на алюминии и его сплавах. По своему виду эти

СОСТАВЫ, г/л, ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролит	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2BO_3
1	40—45	—	1—2	1—2	8—10
2	—	—	1,0—1,5	1,0—1,5	8—10
3	40	1,2	—	1,0	8,0
4	—	—	—	20	—
5	—	20	—	—	20
6	40—43	—	1—3	1—2	8—10

Примечание. Электролит 1 содержит хромовый ангидрид 6—8 г/л, электр 20 г/л и торий-аммоний оксалат 15 г/л.

свойств пленки. При $t > 65^\circ\text{C}$ пленка утончается, увеличивается ее пористость, наблюдается частичное выпадение соли титана.

Приготовление электролита. Расчетное количество титаносодержащей (или другой металлосодержащей) соли растворяют в подогретой (до $30\text{--}40^\circ\text{C}$) дистиллированной воде. Затем в этот раствор вводят необходимые количества плавиковой и лимонной кислот. В отдельной емкости в горячей дистиллированной воде растворяют борную кислоту. Оба раствора сливают, тщательно перемешивают до полного растворения всех компонентов. После этого раствор фильтруют в рабочую емкость, доливают водой до расчетного уровня, и вновь перемешивают.

Для нормальной работы, особенно при эмалировании сплавов, электролит необходимо проработать током с алюминиевыми анодами до прохождения через него $1\text{--}1,5\text{ А}\cdot\text{ч/л}$.

Хромо-борные электролиты эмалирования значительно экономичнее, чем титано-оксалатные, более стабильны в эксплуатации. Эмаль-пленки, полученные в этих электролитах, по своим декоративным, гигиеническим и ряду других свойств, а также по электрическим параметрам не отличаются от пленок, полученных из электролитов, содержащих титанаты. Однако твердость и износостойкость эмаль-пленок, получаемых из хромо-борных электролитов, ниже, чем из титаносодержащих электролитов. Эмалированию в хромо-борных электролитах подвергаются алюминий и его сплавы с содержанием меди $< 2,5\%$.

В табл. 131 приведены составы для эмалирования в хромо-борных электролитах и режимы их работы [19, 23, 34].

Катоды изготавливают из стали 12Х18Н9Т, соотношение катодной и анодной поверхности от 2:1 до 3:1. Раствор необходимо интенсивно перемешивать.

ТАБЛИЦА 131

СОСТАВ, г/л, ХРОМО-БОРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭМАЛИРОВАНИЯ

Электролит	CrO_3	H_2BO_3	$t, ^\circ\text{C}$	$J_{\text{A}}^{\text{н}}$ А/дм ²	U, В	τ , мин	S, ммк
1	30—35	1—2	40—45	0,3—1,0	40—80	60	7—9
2	100—110	3—4	41—48	0,7—1,4	40—45	50—60	7—8
3	30	2	42—45	—	40—60—80	60	≤ 10

И РЕЖИМЫ ЭМАЛИРОВАНИЯ

	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$t, ^\circ\text{C}$	U, В	pH	τ , мин	S, ммк
—	—	50—60	0—120	1,5—2	30—40	10—15
—	—	44—52	< 120	2,2—3	40—50	< 10
—	—	40—50	< 130	1—2	30—40	—
25	68	120	1,6—2,6	60	8—10	—
5	72	120	1,6—2,6	—	10—15	—
—	55—60	70—120	1,5—2,5	30—40	10—15	—

ролит 2 — железо-аммоний оксалат 5—7 г/л, электролит 4 — тетраборат натрия

Электролит 1 является разбавленным; в нем эмалируют алюминий и его сплавы АМг, АМц, В95. Напряжение в течение первых 5 мин электролиза повышают до 40 В и поддерживают таким 25 мин при $J_{\text{A}} = 0,4 + 0,5\text{ А/дм}^2$. Затем напряжение повышают до 80 В и поддерживают на этом уровне 30 мин при $J_{\text{A}} = 0,8 + 1,0\text{ А/дм}^2$.

Электролит 2 является концентрированным и применяется для эмалирования алюминия и его деформируемых сплавов АД, АМц, АМг2, АМг5 и литейных сплавов АЛ4, АЛ9, АЛ28. Режим электролиза и свойства пленки определяются составом сплава. На алюминиевоматных сплавах образуются светло-серые пленки, на кремниевых — темные пленки с худшим декоративным видом. Оптимальная температура эмалирования сплавов АЛ4 и АЛ9 $38\text{--}40^\circ\text{C}$, сплава АЛ28 — 45°C . Электролит 3 используется для эмалирования сплавов АД, АД1, Д16. Детали загружают в ванну без тока. В течение первых 5 мин электролиза напряжение повышают до 40 В и поддерживают в течение 15 мин, а затем увеличивают его до 60 В, а через 20 мин — до 80 В.

Приготовление электролитов. В отдельных емкостях растворяют расчетные количества хромового ангидрида и борной кислоты. Оба раствора сливают в рабочую емкость, доливают водой до рабочего уровня и тщательно перемешивают.

В процессе электролиза на катоды ионы Cr^{6+} восстанавливаются до ионов Cr^{3+} . При накоплении в растворе ионов Cr^{3+} свыше 5—6 г/л эмаль-пленки получают непрозрачными. Для предупреждения этого в электролит необходимо периодически добавлять хромовый ангидрид из расчета 10 г на 1 м^2 обрабатываемой поверхности.

Допустимое содержание вредных примесей в электролите составляет не более г/л: Cl^- — 0,6, NO_3^- — 0,2, SO_4^{2-} — 0,07. При накоплении большого количества указанных примесей электролит следует заменить.

В табл. 132 приведены основные нарушения при использовании электролитов эмалирования и способы их устранения.

14.1.4.3. Окрашивание оксидных пленок

Оксидированный алюминий и его сплавы окрашивают в растворах органических красителей или неорганических солей с целью декоративной отделки, имитируя золото, бронзу, латунь, медь и другие металлы и дополнительного повышения коррозионной стойкости.

На качестве окрашенной анодной пленки влияет как состав самого

ТАБЛИЦА 128

РЕЖИМЫ ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ СУЛЬФОАЛЦИДОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Сплавы	S, мм	t, °C	$j_{\text{ан}}$, А/дм ²	$U_{\text{ант}}$, В	$U_{\text{ноп}}$, В	τ , мин
A99, A97, A95	60±5	20±3	3,0	25—30	70—75	60
	40±5	20±3	3,0	28—30	60—65	40
A5, A0, AMr2	20±3	20±3	3,0	28—30	50—55	20
AMr3	20±3	20±3	3,0	28—32	55—60	30
AMr5, AMr6	20±3	20±3	2,0	28—32	55—60	45
AMc	20±3	20±3	3,0	35—40	65—90	60
B95	40±5	10±5	2,0	32—35	65—80	90
B95	20±3	10±5	2,0	32—35	45—55	40
Д1, Д16	25±3	10±5	1,5	40—42	75—85	120
Д1, Д16	15±2	10±5	1,5	40—42	75—80	90
B95T	15±2	10±5	2,0	32—35	45—50	30

пленки напоминают эмалированную поверхность и потому называются эмаль-пленки [19, 34].

По сравнению с обычными анодно-оксидными покрытиями у эмаль-пленок следующие преимущества:

1 Большая коррозионная стойкость в атмосферных условиях вследствие меньшей пористости, которая в зависимости от условий электролиза колеблется от 1,3 до 5,0 %.

ТАБЛИЦА 129

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ТВЕРДОГО АНОДИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Растравливание пленки на отдельных участках поверхности детали	Плохое перемешивание электролита	Улучшить перемешивание раствора. Использовать для перемешивания охлажденный и очищенный от масла воздух
«Прожог» основного металла	Высокое содержание меди в анодируемом сплаве	Интенсивно перемешивать раствор. Вести процесс с наложением переменного тока на постоянный
Местное растравливание оксидной пленки после анодирования	Недостаточная промывка изделий после анодирования	Увеличить продолжительность промывки анодированных деталей в проточной воде
Непрочная снимающаяся пленка	Повышение температуры сульфатного электролита выше -2°C	Снизить температуру электролита до рецептурного значения

2 Повышенные электроизоляционные и диэлектрические свойства, пробное напряжение достигает 600 В, выдерживают нагрев до 500°C без видимых изменений.

3. Высокие физико-механические свойства, устойчивость к ударам и циклическим нагрузкам, микротвердость (65—70 ГПа) при толщине 10—14 мкм, износостойкость, в ряде случаев приближающаяся к износостойкости осадков молочного хрома.

4. Хорошие санитарно-технические свойства, широко используемые при изготовлении изделий бытового назначения.

5. Эмалированию можно подвергать любые алюминиевые сплавы, причем требования к обработке поверхности основного металла снижаются, так как непрозрачные эмаль-пленки полностью скрывают структуру металла.

Особенностью эмалирования является регулирование процесса не по плотности тока, а по напряжению.

Анодное эмальевое покрытие получают в комбинационных электролитах — щавелево-кислым и хромо-бором [17, 19, 34].

Эмалирование в электролитах на основе щавелевой кислоты ведут как с добавками соли титана, так и без них. Наиболее высокие физико-механические свойства у эмаль-пленок, из титан оксалатного электролита. В этих электролитах можно получать качественные эмаль-пленки на высоколегированных сплавах алюминия. Вместо солей титана в электролитах можно использовать соли циркония или тория. Недостатки этих электролитов: высокая стоимость, нестабильность состава, высокая температура и напряжение, при которых проводится процесс.

В табл. 130 приведены составы для эмалирования на основе щавелевой кислоты и режимы их работы [17, 19, 34].

Электролит 1 рекомендован ГОСТ 9.047—75 для эмалирования всех марок алюминия, деформируемых сплавов AMr, AMc, B95 и литейных сплавов AL22, AL29. Напряжение в течение первых 15 мин электролиза поднимают от 0 до 120 В и поддерживают постоянным до окончания процесса. Необходимо интенсивное перемешивание раствора. Ка тоды изготовляют из стали 12Х18Н9Т, допускается использование катодов из алюминия или сплава AMr.

Электролит 2 предназначен для эмалирования высоколегированных сплавов АК4, АК6. Электролиз начинают при напряжении 60—70 В. Анодную плотность тока устанавливают 0,6—0,7 А/дм². Затем через каждые 2—3 мин напряжение повышают на 10—15 В, доводя его до 110—120 В, при котором $j_{\text{ан}}$ достигает 2—3 А/дм². При этом напряжение электролиз ведут до окончания процесса, плотность тока при этом падает до 1—1,5 А/дм².

Электролит 3 используют для эмалирования деталей из деформируемых алюминиевых сплавов AMc, AMr, B95, эксплуатирующихся в тропическом климате. Заданную плотность тока поддерживают за счет увеличения напряжения от 70 до 130 В. При этом напряжении электролиз идет 30 мин, после чего анодную плотность тока снижают до 0,5 А/дм².

Электролиты 4 (на основе солей тория), 5 (на основе солей циркония) пригодны для эмалирования алюминия и его сплавов. Пленки, полученные в этих электролитах, стойки к термическим ударам.

Электролит 6 используют для эмалирования алюминия разных марок и его сплавов. Изделия засвечивают в электролит без тока. Начальное напряжение, равное 70—80 В, в течение 10—15 мин электролиза плавно увеличивают до 120 В. Оптимальная температура электролита — 55—60°C, понижение ее ведет к ухудшению декоративных

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭМАТИЛИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ
ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
<i>Независимо от вида электролита</i>		
Пригары на эмалированной поверхности	Сильный перегрев вследствие повышенной скорости механической полировки	Соблюдение режима механической полировки
Неравномерно зеленватый оттенок пленки	Включение в металл полировальной пасты, содержащей оксид хрома	Не применять для полирования хромовые пасты
Отсутствие пленки на отдельных участках изделий	Плохая подготовка изделий Плохой контакт изделия с подвешивающим приспособлением	Улучшить подготовку изделий Улучшить монтаж, обеспечить жесткий контакт изделия с подвеской
Белые пятна в углубленных участках поверхности	Образование газовых мешков	Изменить конструкцию подвески и расположение деталей на ней
Сползающая рыхлая пленка	Высокая температура электролита	Снизить температуру электролита до рецелтурного значения

В оксалатных электролитах

Прозрачная или полупрозрачная пленка	Наличие вредных примесей	Откорректировать электролит
	Электролит недостаточно проработан	Проработать электролит током
Коричневые пятна на детали	Недостаточная кислотность раствора	Добавить щавелевой кислоты
	Низкая концентрация титанатов	Провести химический анализ и добавить титанат
	Повышение pH электролита	Добавить щавелевой кислоты, значение pH довести до рецелтурного

В хромово-борных электролитах

Прозрачная или полупрозрачная пленка после эмалирования	Высокое содержание в электролите вредных примесей серной кислоты >0,2 г/л	Провести химический анализ электролита, откорректировать или сменить раствор
	Низкая концентрация хромового ангидрида в электролите	Добавить хромовый ангидрид

металла, так и условия анодирования, режим окрашивания (концентрация красителя, температура и pH красильного раствора)

Хорошо окрашиваются в различные цвета алюминий разных марок, сплавы алюминия с магнием (АМг1—АМг5), марганцем, плакированный дюралюминий. Сплавы с высоким содержанием кремния — силумины можно окрашивать только в темные тона — черный и коричневый. Окрашивание в органических красителях или адсорбционное — наиболее распространенный процесс декоративной отделки алюминия и его сплавов. Используемые для этой цели красители должны быть достаточно стойкими.

Отечественные красители оксидных пленок выпускаются Дербенским химическим заводом в основном по ТУ 6-14 515—76.

Окрашивание органическими красителями осуществляют как в холодных, так и в горячих (нагретых до 50—80 °С) растворах. Интенсивность окрашивания увеличивается с ростом концентрации красителя, продолжительности процесса, температуры раствора, толщины и пористости оксидной пленки. Однако окрашивание при комнатной температуре более целесообразно ввиду получения одинаковых оттенков, так как при большой длительности процесса ликвидируется разнотонность. Получаемые при этом окрашенные пленки, за исключением черных и коричневых, весьма светостойки [19, 23].

Перед окрашиванием оксидированные детали следует тщательно промыть в холодной проточной воде. Не допускается промывка в горячей или теплой воде, так как при этом пленка частично уплотняется и ее адсорбционная способность понижается. В паузе между операциями оксидирования и окрашивания (<20 мин) детали должны находиться в проточной холодной воде.

ТАБЛИЦА 138
КРАСИТЕЛИ И РЕЖИМ ОКРАШИВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК
НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Наименование красителя	Концентрация красителя, г/л	Режим окрашивания			Светостойкость баллы*
		pH	t, °C	τ, мин	
Желтый 3	1	4—5	20	1—5	3
	1—3	5—7	60—70	10—15	3
Золотистый	1—3	6—7	60—70	10—15	4
	1—3	6—7	60—70	10—15	4
Оранжевый 2Ж	1—3	5,5—7,5	20	2—10	4
	1—3	5,5—7,5	60—70	10—15	4
Бордо	2—10	4—5	60—70	15—20	4
	3—5	5—7	50—60	10—15	4
Красный	1—3	5—7	60—70	15—20	4
Фиолетовый H4K	1—3	5—7	60—70	15—20	4
Бирюзовый	1—3	5—7	60—70	15—20	4
Синий М	1—3	5—7	60—70	15—20	4
Синий 2К*	1—3	5—7	60—70	15—20	4
Синий	1—3	4—6	60—70	15—20	5
Голубой	2—8	4—6	50—60	10—15	4
Зеленый	10—15	4—6	60—70	15—20	5
Черный	10—15	3,5—6	60—70	15—20	5
Глубоко черный					

* Характеристика баллов приведена на с. 279

ЗАВИСИМОСТЬ ЦВЕТА ОКРАШЕННОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ

Краситель	Цвет покрытия	
	анодно оксидного	эмалевого
Желтый 3	Темно желтый	Охристо-желтый
Оранжевый 2ж	Темно-оранжевый	Темно оранжевый
Алый	Ярко-оранжевый, красный	Темно-земляничный
Красный С	Темно-красный	Темно-малиновый
Фиолетовый	Синевато-фиолетовый	Синевато фиолетовый
Голубой	Ультрамариновый	Темно-кобальтово синий
Зеленый 4ж	Темно-изумрудный	Темно-опалово-зеленый
Темно-коричневый	Коричнево-красный	Бежево-красный

В табл. 133 приведены органические красители, применяемые для адсорбционного окрашивания оксидных пленок и режимы окрашивания

Большое практическое применение в промышленности получило окрашивание оксидных пленок органическими красителями (двами и более) «под золото» разных оттенков

Наилучшим образом окрашиваются «под золото» алюминий марок АВО, АВ0, А00, А0, А1 и сплавы АМг, АДЗ1 при 40–60 °С, pH=–6,5–7,0. Продолжительность процесса устанавливается опытным путем в зависимости от требуемой интенсивности окраски

В табл. 134 приведены красители, используемые для окрашивания «под золото» анодных пленок на алюминии и его сплавах [19]

ТАБЛИЦА 134

СОСТАВ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ «ПОД ЗОЛОТО» АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Цвет пленки	Раствор	Концентрация красящих компонентов, г/л				
		Оранже- вый 2Ж	Жел- тый 3	Розо- вый	Черный	Карбонат натрия
«Золото» про- бы 999	1	1,6	0,06	—	0,08	0,05
	2	1,33	—	0,06	0,05	—
	3	1,6	0,4	—	—	—
«Золото» про- бы 583	1	1,5	—	0,11	0,11	—
	2	0,05– 0,1	—	—	0,005–0,01	0,04–0,05
	3	0,05	0,005	—	0,005	—

Хороша имитация золота и при окрашивании оксидных пленок кубозольными красителями. Полученные пленки отличаются лучшей светостойкостью и хорошими защитными свойствами, особенно при эксплуатации изделий в условиях тропического климата [19].

Окрашивание ведут при комнатной температуре в течение 0,5–2 мин в растворе состава, г/л: кубозоль ярко-оранжевый К 1,5, кубозоль золотисто-желтый КХ 1,2, уксусная кислота (ледяная) 8 мл/л.

После окрашивания детали тщательно промывают и помещают в ванну проявки состава, г/л: серная кислота 10–15, нитрит натрия 3–6

Эмалевые пленки также хорошо окрашиваются в растворах органических красителей. Однако необходимо учитывать, что из-за специфического оттенка самой пленки, окрашенные эмалевые пленки по цвету несколько отличаются от красителей и окрашенных прозрачных оксидных пленок. В табл. 135 указаны цвета покрытий толщиной 5 мкм, нанесенных на сплав АД1 оксидных покрытий из сульфатного электролита анодирования и эмалевые покрытия из хромово-борного электролита, окрашенных одним и тем же красителем

Эмалевые пленки, полученные из оксидно-титанового электролита, окрашивают при 60–90 °С, а из хромово-борных электролитов — как при повышенной, так и при комнатной температуре

Приготовление растворов для адсорбционного окрашивания. Расчетное количество красителя растворяют в половине необходимого объема горячей дистиллированной или обессоленной воды. Затем доливают

горячую воду до рабочего уровня, тщательно перемешивают раствор, а при необходимости его кипятят 20–30 мин до полного растворения красителя. Раствору дают отстояться и фильтруют в рабочую емкость, проверяют pH раствора. Кислотность раствора красителя корректируют аммиаком, карбонатом натрия или 30 %-ной уксусной кислотой. При приготовлении раствора для окрашивания под цвет золота раствор каждого красителя готовится отдельно. При растворении красителя оранжевого 2Ж добавляют 3–5 мл/л 10 %-ного раствора карбоната натрия до pH=6,5–7,5. После фильтрации растворы сливают в рабочую ванну

В табл. 136 приведены основные нарушения процесса адсорбционного окрашивания органическими красителями оксидированного алюминия и его сплавов и способы их устранения

Декоративное окрашивание алюминия и его сплавов при использовании неорганических соединений (красителей) ведут как химическим, так и электрохимическим методом. Получаемые при этом окрашенные оксидные пленки обладают высокой светостойкостью и термостойкостью. Однако возрастает сложность технологии получения окрашенной пленки, сокращается цветовая гамма окраски по сравнению с окрашиванием органическими красителями [17, 19].

При окрашивании оксидной пленки с помощью неорганических соединений химическим методом необходимый цвет окраски получают либо обработкой в растворе соли металла, гидроксидеи в покрытие, либо попеременной обработкой в двух составах растворов. В этом случае происходит взаимодействие растворов в порах оксидного покрытия, образуются окрашенные труднорастворимые соединения.

В первом случае для получения пленок, окрашенных от светло-золотистого до темно-бронзового цвета используют раствор состава: железомонохлорид 28 г/л, щавелевая кислота 22 г/л, аммиак < pH=5–6 при 50–55 °С

Оксидированные детали из силумина окрашивают в черный цвет в растворе, г/л: хромовый ангидрид 30–50, перманганат калия 20–25 при 80–90 °С. Окрашивание в белый цвет проводят в растворе нитрата алюминия 100 г/л при 80–90 °С

В табл. 137 приведены составы растворов для окрашивания неорганическими солями путем реакции двойного обмена. Окрашивание про-

ТАБЛИЦА 136

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Пленка не окрашивается или слабо окрашивается малоинтенсивно	Повышенное или пониженное значение pH красильного раствора	Откорректировать кислотность красильного раствора до рецептурного значения
Неокрашенные или слабо окрашенные участки на оксидированном изделии	Некачественное оксидирование	Снять оксидную пленку и провести повторное оксидирование по заданному технологическому процессу. Проверить контакт между изделием и подвеской. Улучшить промывку
Мажущий налет на поверхности детали	Плохая промывка после оксидирования Плохая промывка после окрашивания	Тщательно промыть детали в проточной холодной воде после окрашивания
Окраска стирается	Некачественное оксидирование Низкая температура красильного раствора	Снять оксидную пленку и повторить оксидирование. Нагреть раствор красителя до 70–80 °C
Пятнистая окраска	Попадание на пленку частиц нерастворенного красителя	Отфильтровать красильный раствор
Разнооттеночность окраски на одном образце	Неравномерность температуры по высоте ванны	Перемешать раствор
Окраска темных тонов	Большая концентрация красителя Высокая температура красильного раствора Большая продолжительность окрашивания	Разбавить красильный раствор Понижить температуру раствора Уменьшить время окрашивания
Светлые тона по окрашенной поверхности	Плохая промывка после оксидирования Тонкая анодная пленка Низкая температура раствора	Снять оксидную пленку, провести повторное оксидирование, тщательно промыть детали Соблюдать технологию анодирования Нагреть красильный раствор до рецептурного значения

Продолжение

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Слабая интенсивность окраски	Низкое значение pH красильного раствора Тонкая оксидная пленка. Низкая температура красильного раствора	Проводить оксидирование и окрашивание по заданной технологии

водят от комнатной температуры до 60–70 °C. Продолжительность окрашивания в каждом растворе 10–30 мин. Время и температура подбираются в зависимости от природы сплава и режима оксидирования. После обработки в каждом растворе детали промывают холодной проточной водой [17, 19, 37].

ТАБЛИЦА 137

СОСТАВЫ, и/л. РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ
ПО РЕАКЦИИ ДВОЙНОГО ОБМЕНА

Раствор 1+раствор 2	Соединение в порош. пленки	Цвет окрашенной пленки
FeCl_3 (10÷100) + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10÷50)	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Синий или голубой
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10÷100) + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10÷50)	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Коричневый
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (40÷100) + KMnO_4 (15÷20)	Co_2O_3	Черный
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (100÷200) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (50÷100)	PbCr_2O_7	Желтый
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10÷50) + KMnO_4 (10÷50)	MnO_2	Золотисто-желтый
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5÷10) + AgNO_3 (50÷100)	Ag_2CrO_4	Оранжевый
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10÷50) + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10÷50)	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Синий
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (10÷50) + Na_2SO_4 (10÷50)	PbSO_4	Белый
BaCl_2 (10÷50) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (10÷50)	BaSO_4	Белый

Различные цветовые гаммы при окрашивании оксидных пленок неорганическими солями можно получить и электрохимическим методом с наложением переменного тока. Оптимальная толщина окрашиваемой пленки 15 мкм. Для окрашивания используют соли меди, серебра, кобальта, марганца и других металлов. Этот процесс получил название «Аноцвет 351».

В табл. 138 приведены составы электролитов для электрохимического окрашивания оксидных пленок в растворах неорганических солей

СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ

Раст- вор	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	H_2BO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$
1	0,3	—	15	—	—	30	—
2	—	—	—	—	2—5	—	—
3	—	—	—	15—25	5—6	—	—
4	—	—	—	15—25	—	—	15—25
5	—	—	—	—	—	—	25—27
6	—	15—25	—	15—25	—	—	15—25
7	25—35	—	—	5—10	4—5	15—25	—
8	—	20	15	—	—	25	—

Примечания. 1. Электролит 2 содержит перманганат калия 10—15 г/л, 40 г/л, электролит 5 — ацетат свинца 12—13 г/л.

на переменном токе и режимы их работы. Для получения окраски более светлых тонов после окрашивания на переменном токе в том же электролите производят электролитическое окрашивание постоянным током при $I_{\text{а}} = 0,2 \pm 0,3 \text{ А/дм}^2$ в течение 3—4 мин.

В табл. 139 приведены составы электролитов для электрохимического окрашивания эмалей пленок в растворах неорганических солей на переменном токе и режимы их работы.

В ряде случаев постоянную гамму цветов покрытия можно получить непосредственно в процессе анодирования алюминия и его сплавов в электролитах с органическими кислотами. Этот процесс получил название «Аноцвет-350». Цвет пленки определяется как составом электролита, так и маркой обрабатываемого алюминиевого сплава.

В табл. 140 приведены составы электролитов для непосредственного окрашивания алюминия и его сплавов в процессе анодирования и режимы их работы [37].

В электролите 1 (ГОСТ 9047—75) получают покрытие серо-золотистого и бронзового цвета на сплавах АД0, АД1, АМг0,5, АМг2, АД31, а также черное — на сплавах АМц, АМг4, АД35.

В электролите 2 получают цвет покрытия: на сплаве с 1 % магния — светло-коричневое, на сплаве с 1 % магния и 0,9 % кремния — яшмное, на сплаве с 2 % магния и 4 % меди — голубое.

В электролите № 3 на сплаве с 3 % магния получают покрытие желтовато-серебристого цвета, а на сплаве с 2 % магния и 0,5 % кремния — покрытие цвета светлой бронзы.

В электролите 4 цвет покрытия: на сплаве Д1Т серо-голубой, на сплаве АМц серый, на сплаве АМг черный.

В электролите 5 получают покрытие, окрашенные в черный цвет.

ОКРАШИВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ
СОЛЕЙ ПРИ 18—25 °С И ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

pH	U, В	I, А/дм ²	t, мин	Противо- электрод	Цвет окрашенной пленки
3,5—5,0	15	0,8—1,0	10—15	Ni	Бронзовый
—	7,5—12	0,3—0,5	5—10	Сграф или КС	Золотисто-желтый, желтый, коричневый
0,6—1,3	12—18	—	10—15	Си или Сграф	Темно-красный, вишневый, черный
1,5—6,8	10—20	—	10—30	Сд или Сграф	Серо-зеленый, светло-зеленый, зеленый
—	20	—	15	Рв или Сграф	Серо-синий, черный
3,8—7,0	10—20	—	10—30	Со или Сграф	Черно-серый
3,5—4,5	10—20	—	20—30	Ni или Сграф	Черный, темно-серый
4,5—5,0	10—15	0,3	10	КС	Бронзовый

электролит 3 — сульфат меди 20—40 г/л, электролит 4 — сульфат кадмия 20—2 г, граф — графит, КС — коррозионностойкая сталь.

ТАБЛИЦА 139

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОКРАШИВАНИЯ ЭМАЛЕЙ ПЛЕНОК В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЛЕЙ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Сплав	Состав электролита, г/л	U, В	t, мин	Цвет окрашенной пленки
АД0	Сульфат меди 22, серная кислота 10	20	4	Темно-красный
АМг2, АМг6, Д16		30	6	Вишневый
АД0	Перманганат калия 2, серная кислота 7	12	10	Желтый
АМг2, АМг Д16				Темно-желтый
АД0, АМг2, АМг5, Д16	Ацетат свинца 12—13, сульфаниловая кислота 25—27	20	15	Коричневый
АД4, АМг2 АМг5 Д16	Нитрат серебра 0,5, серная кислота 5	15	5	Черный с синим оттенком
АД0, АМг2 АМг6, Д16	Ацетат свинца 4—5, сульфосалициловая кислота 10—12	15	5	Кремный
		22	15	Защитный
				Серовато-защитный
				Черный

ТАБЛИЦА 140

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, г/л, И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ПРИ АНОДИРОВАНИИ^{а1}

Электролит	C ₂ H ₄ O ₂ S-2H ₂ O	H ₂ SO ₄	t, °C	J _{ан} , А/дм ²	τ, мин	S, мм
1 ^{а2}	70—90	4—5	20—23	1,3—2,0	35—50	—
2 ^{а3}	7—15	0,3—0,4	16—26	2,0—3,0	≤60	—
3 ^{а3}	5	0,5	15—25	1,5—3,0	≤60	20
4	100	3	15—25	1,5—3,0	60—120	20—30
5	50—200	1—50	18—22	2,5—3,5	≤60	8—15

Примечание. Электролит 1 содержит г/л: борную кислоту 0,1—1,0, трихлорид ВР 0,1—0,5; электролит 3 — малеиновый ангидрид 0,5—1,5 % (объем), электролит 4 — щавелевую кислоту 30 г/л, электролит 5 — молочную кислоту 5—150 г/л.

^{а1} Катоды — свинцовые.^{а2} Используют также катоды из алюминия марок А00, А57^{а3} Составы даны в % (объем)

14.1.4.4. Повышение защитных свойств оксидных пленок

Анодные оксидные пленки на алюминии и его сплавах, как отмечалось, весьма пористы. При окрашивании (органическими или неорганическими красителями), пористость несколько уменьшается. Однако длительность процесса окрашивания исходит и полного сужения пор или их герметизации не происходит. Кроме того, светостойкость окрашенных пористых пленок низка и требуется дополнительное защита, для чего после нанесения пленки и ее окрашивания производят операцию уплотнения (или наполнения) пленки.

При уплотнении изменяется структура пленки и поры закрываются. Повышаются защитные свойства пленки, ее светостойкость, так как адсорбированный при окрашивании пленки краситель предохраняется от атмосферного воздействия кислорода воздуха и влаги. Уплотнение производят в кипящей воде, пропиткой маслами, воском, парафином и т. д., обработкой в разных растворах, гидрофобизацией или лакированием [17, 19].

Уплотнение в кипящей дистиллированной или обессоленной воде основано на способности анодных оксидных покрытий поглощать воду. Оксид алюминия при этом гидролизуется, а так как молекула гидролизованного алюминия имеет большой объем, поры пленки заполняются. Длительность процесса 30 мин, температура 95—100°C, pH=5,5—6,5. Перед уплотнением окрашенных анодных покрытий нельзя касаться.

Лучшие результаты достигаются при уплотнении анодных пленок паром в вакууме [17].

Изделия, не подлежащие окрашиванию или предназначенные для длительного хранения, уплотняют, в частности, в веретенном масле (при комнатной температуре, в течение 1—2 мин), парафине (при 110—120°C, в течение 10—15 мин), воске (при 160°C, в течение 2 мин).

Электроизоляционные анодные пленки наполняются изоляционными лаками.

Высока защитная способность электроизоляционных покрытий полученных из универсального электролита при наполнении растворами

тапина (20—30 г/л при 95—100°C в течение 25—30 мин) и пероксида водорода (150—200 г/л, при 18—25°C в течение 20—30 мин) [5].

Для уплотнения декоративных окрашенных пленок и придания им высокой светостойкости в ряде случаев используют растворы некоторых неорганических солей (табл. 141).

ТАБЛИЦА 141

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ ДЛЯ УПЛОТНЕНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И РЕЖИМЫ ИХ РАБОТЫ

Раст- вор	Na(CH ₃ COO) ₂	Co(CH ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	t, °C	pH	τ, мин
1	5,2—6,8	0,85—1,15	7,5—9,5	—	90—100	5—6	20—30
2 [*]	5	—	5	—	90—100	5—7	10—20
	—	—	—	80—100	85—95	6—7	20—30

* Раствор применяют только для повышения коррозионной стойкости пленки. В растворе не допускается содержание SO₄²⁻ более 4 г/л; Cl⁻ более 1,5 г/л.

После этой операции детали необходимо тщательно промыть и просушить.

ТАБЛИЦА 142

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ С АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Способ получения пленки и характер дефекта	Раствор	Режим снятия	
		t, °C	продолжительность, τ, мин
Химическое оксидирование	HNO ₃ (50%-ная)	18—25	1—2
Анодирование в серной кислоте	H ₂ PO ₄ (35 мл/л) + CrO ₃ (20 г/л)	90—100	5—10
Некачественная окраска пленки (до уплотнения)	HNO ₂ (50%-ная)	18—25	1—2
Некачественная окраска пленки (после уплотнения) * «	NaOH (5—10г/л) H ₂ PO ₄ (1,53 г) (30—40мл/л) + CrO ₃ (20г/л)	85—95	10—20
Эматалирование	CrO ₃ (40 г/л) + H ₂ PO ₄ (90 мл/л)	90	40—60

* Удалить окрашенную уплотненную пленку можно в отработанном электролите для электрополирования алюминия.

При уплотнении анодных пленок с использованием гидрофобизирующих жидкостей на поверхности образуется тончайшая полимерная водоотталкивающая пленка, не изменяющая цвета обрабатываемого изделия [19].

В качестве гидрофобизирующей жидкости обычно используют 3—10 % ный раствор ГФЖ 94 в бензине. Допускается вместо бензина применять тетрагидрид углерода или хладоны 113 при 15—30 °С в течение 3—5 мин.

В табл. 142 приведены составы для удаления оксидной пленки [17, 19].

14.2. ФОСФАТИРОВАНИЕ

Фосфатирование — химический, а в ряде случаев электрохимический процесс образования на поверхности металлических изделий (при взаимодействии с ортофосфорной кислотой или ее кислотными солями) пленки, состоящей из нерастворимых фосфатов железа, марганца или цинка. Фосфатные пленки химически связаны с металлом и состоят из сросшихся мельчайших кристаллов, разделенных мельчайшими порами. Фосфатная пленка имеет высококачественную шероховатую поверхность, что придает ей высокие адсорбционные свойства, благодаря чему наносимые на нее лаки, краски, масла, смазки проникают в межкристаллическое пространство и капилляры пленки, повышая ее защитные свойства.

Фосфатирование широко применяют для защиты изделий от коррозии и для подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных покрытий. При нанесении на фосфатную пленку сокращается расход лакокрасочных материалов. Защитные свойства фосфатных покрытий выше, чем оксидных, полученных в щелочных растворах.

Фосфатные покрытия устойчивы в атмосферных условиях, в смазочных маслах и органических растворителях, но разрушаются в кислотах и щелочах.

Фосфатные покрытия используют и как электроизоляционные. Они характеризуются высоким электросопротивлением и выдерживают напряжение 300—1000 В.

Фосфатирование широко применяют с целью значительного (в 10 раз при $p \sim 70 \div 80$ МПа) уменьшения коэффициента трения, при вальцовании проволоки, протяжке труб, глубокой вытяжке листовой стали, холодной штамповке [19, 23, 29].

Фосфатные пленки не смачиваются расплавленным металлом. Это свойство используется при заливке втулок и подшипников баббитом, пайке свинецоловянистым сплавом, для местной защиты при работе с низколегированными металлами.

Фосфатные покрытия без труда наносят на изделия из углеродистых и низколегированных сталей, чугуна, ряда цветных металлов и металлических покрытий. Высоколегированные стали, особенно хромоникелевые, хромованилиевые, легированные медью, фосфатируются с трудом и образуют пленку низкого качества. Коррозионностойкие стали не поддаются фосфатированию.

14.2.1. Фосфатирование черных металлов

Фосфатные покрытия на сталь, чугун наносят химическими и электрохимическими способами. Большинство фосфатных пленок наносят химическим способом.

14.2.1.1. Химическое фосфатирование

Фосфатные покрытия наносят в виде специальных паст, методами погружения или струйным.

Растворы для нанесения химических фосфатных покрытий подразделяются на три основные группы — горячего, ускоренного и холодного фосфатирования.

Горячее фосфатирование — наиболее известный и распространенный способ, согласно которому покрытие наносится из растворов на основе первичных фосфатов железа и марганца или готовых препаратов на их основе (например, соли «Мажеф»). Первичный фосфат цинка практически не используют. По антикоррозионным, термическим свойствам фосфатные пленки, полученные этим способом, превосходят пленки, нанесенные другими методами.

Горячему фосфатированию наиболее целесообразно подвергать изделия из армо железа, электротехнической стали, чугуна, конструктивной, углеродистой, мало- и среднелегированной стали. Тончайшие детали и пружины в таких растворах обрабатывать не рекомендуется.

Наиболее часто для горячего фосфатирования применяют растворы на основе препарата «Мажеф» (с концентрацией 30—40 г/л). Температура раствора должна быть 95—99 °С. Увеличение концентрации «Мажеф» до 100—200 г/л значительно повышает защитные свойства фосфатной пленки, делают возможным фосфатирование при более низких температурах (80—85 °С) и облегчает корректировку раствора.

В табл. 143 приведены составы растворов для горячего фосфатирования и режимы их работы [19, 39].

ТАБЛИЦА 143
СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ГОРЯЧЕГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Раствор	«Мажеф»	КФЭ-1*, КПФ-1	t, °С	K _{от} точки	K _{сп} точки	t, мин
1	28—35	—	95—99	30	3÷4	40—50
2	60	—	95—99	55,8	7,9	40—50
3	—	35—45*	90—95	48÷50	10÷12	8—10
4	—	100—110	90—98	47÷60	6,5÷7,5	5—10
5	30—32	—	98—100	30÷40	4÷7	40—60

Примечание. Растворы 3 и 4 на основе фосфатирующих концентратов КФЭ-1, КПФ-1 рекомендуются ГОСТ 9447-76, раствор 3 — для изделий, подвергавшихся холодной деформации; раствор 4 — для протравливания изделий деталей в процессе обработки; раствор 5, содержащий хлорид бария 10—12 г/л, предназначен для фосфатирования высоколегированных сталей.

Ускоренное фосфатирование, в отличие от горячего, осуществляют в растворах на основе железно-марганцевых фосфатов, первичных фосфатов цинка и их смесей. Кроме того, растворы содержат еще соли, ускоряющие процесс образования фосфатной пленки (например, нитрат цинка). Большинство растворов ускоренного фосфатирования содержат препарат «Мажеф» >40 г/л и нитрат цинка <60 г/л. Эти растворы позволяют значительно снизить время образования фосфатной пленки, несколько снизить температуру раствора. Однако коррозионная стойкость фосфатных пленок, полученных этим способом, ниже, чем при горячем фосфатировании.

Ускоренное фосфатирование применяют для защиты от коррозии изделий из железа, чугуна конструкционных, углеродистых и легированных сталей 30ХГСА, 30ХНЗА, 25ХНВА, 0ХНМ и других марок (деталей автоматов, изделий сложной конфигурации — трубопроводов, полых тонкостенных изделий с узкими выходными отверстиями, пружин, проволочных изделий, оцинкованных и кадмированных стальных деталей).

В табл. 144 приведены составы растворов и режимы ускоренного фосфатирования [19, 39]

ТАБЛИЦА 144

СОСТАВ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ УСКОРЕННОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Раст- вор	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$Zn(NO_3)_2$	H_3PO_4	$NaNO_2$	$t, ^\circ C$	K_{ϕ} , точка	$K_{св}$, точка	τ , мин
1	8—12	10—20	—	—	75—85	—	—	3—10
2	28—36	42—58	—	—	85—95	60—75	12—15	10—25
3	—	50—60	—	—	55—65	50—70	—	20—30
4	28—36	40—60	9,5—13,5	—	85—95	60—70	12—15	10—30
5	38	—	—	76	80—85	28—32	2,7—3,2	5
6	—	—	12—30 мл/л	15—20	94—98	—	—	15—30

Примечание. Раствор 1 содержит нитрат бария 30—40 г/л; раствор 3 — препарат «Мажеф» 30—45 г/л и нитрат натрия 3—4 г/л; раствор 5 — фторид натрия 2,7 г/л и железо (стружку) 5 г/л; раствор 6 — оксид цинка 6 г/л.

Растворы 1 и 2 — рекомендованы ГОСТ 9.047—75. Раствор 3 применяют для фосфатирования изделий в автоматических установках. Раствор 4 — для фосфатирования деталей сложной конфигурации, тонкостенных изделий, пружин из углеродистой, низко- и среднелегированной сталей. Раствор 5 используют для фосфатирования крупногабаритных деталей автомобилей перед окраской. Раствор 6 — для фосфатирования электротехнических деталей.

Холодное фосфатирование. Фосфатирование в горячих растворах потребляет большое количество энергии. Кроме того, основная реакция гидролитического разложения фосфатирующих препаратов происходит и при отсутствии покрываемых деталей в ванне, что ведет к увеличению свободной кислотности раствора и, соответственно, к повышению пористости пленок и уменьшению защитных свойств. Фосфатирование при комнатной температуре резко уменьшает скорость реакции гидролитического разложения фосфатирующих препаратов в сторону образования свободной ортофосфорной кислоты, что почти полностью исключает растворение кристаллофосфатов, образующихся на поверхности детали при ее фосфатировании. Однако скорость образования фосфатной пленки и ее толщина в холодных растворах значительно уменьшаются. Для ускорения процесса взаимодействия стали со свободной ортофосфорной кислотой в фосфатирующий раствор вводят окислители — нитраты, нитриты, фториды.

Растворы для холодного фосфатирования состоят, в основном, из монофосфата цинка (60—100 г/л) или препарата «Мажеф» (30—60 г/л) со специальными добавками. Они образуют светло-серые пленки с мелкокристаллической структурой толщиной 3—8 мкм.

ТАБЛИЦА 145

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Раст- вор	«Мажеф»	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_2$	$t, ^\circ C$	K_{ϕ} , точка	$K_{св}$, точка	τ , мин
1	—	80—100	0,2—1,0	15—30	75—95	—	15—25
2	30—60	50—70	2—4	15—25	60—70	4,5—5,0	20—40
3	35—40	70—90	—	20—40	—	—	20—40
4	150—200	300—400	—	20—30	—	—	3—15

Примечание. Электролит 1 содержит гидрофосфат цинка 60—70 г/л, электролит 3 — фторид натрия 4—6 г/л, электролит 4 — борную кислоту 0,2—0,5 г/л и уротропин 0,1—0,3 г/л.

В табл. 145 приведены составы растворов для холодного фосфатирования и режимы их работы.

Раствор 1 рекомендован ГОСТ 9.047—75. Раствор 2 используют для холодного фосфатирования листов, труб и деталей перед окраской как в стационарных ваннах, так и в автоматических линиях. В растворе 3 фосфатируют и низко- и среднелегированные стали. В растворе 4 — получают тонкие фосфатные пленки.

В растворах, работающих при пониженных температурах, осуществляют и **струйное фосфатирование** при покрытии крупногабаритных изделий. При этом значительно сокращается расход химикатов и длительность обработки. Фосфатный раствор при струйном методе наносит за 3—8 циклов с паузами разной длительности (5—20 с) или прогрессивно-нарастающими (до 25—30 с) Струю подают под давлением 0,08—0,2 МПа [19].

Фосфатная пленка, образующаяся при струйном фосфатировании, в отличие от других способов фосфатирования, не влияет на процесс сварки и газовой резки, а также на качество сварного шва.

ТАБЛИЦА 146

СОСТАВЫ, г/л, РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ФОСФАТИРОВАНИЯ СТРУЙНЫМ СПОСОБОМ

Раст- вор	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	ZnO	H_3PO_4	HNO_3	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_2$	$t, ^\circ C$	K_{ϕ} , точка
1	—	23—25	27—29	30—35	—	0,1—1,5	40—50	55—60
2	7,5	—	1,4	—	4,5	0,2	45—50	10—12
3	14	—	—	—	28	—	55—55	—
4	—	15	12	35—38	—	—	50—55	—

Примечание. Раствор 1 содержит гниохлорит натрия 0,3—0,5 г/л; раствор 3 — карбонат меди 0,06 г/л.

В табл. 146 приведены составы растворов для фосфатирования струйным способом и режимы их работы.

Растворы 1—3 используют для струйного фосфатирования изделий из углеродистой стали. Раствор 2 применяют для фосфатирования стальных деталей перед окраской. Раствор 4 — для покрытия изделий из легированной стали 38ХА.

14.2.1.2. Фосфатирование в ультразвуковом поле

Качество фосфатных пленок заметно улучшается при фосфатировании в ультразвуковом поле. Фосфатные покрытия при этом получают мелкокристаллическими, менее пористыми, с повышенной коррозионной стойкостью [15].

Раствор состава, г/л: ортофосфорная кислота 20–25, дигидрофосфат цинка 38–42, нитрат цинка 56–62 для фосфатирования в ультразвуковом поле, используют при $t=70^{\circ}\text{C}$, $\tau=30$ мин, $K_0/K_{\text{св}}=6,0$, $v=22,0$ кГц.

14.2.1.3. Декоративное фосфатирование

Изменяя состав растворов фосфатирования, проводя специальные операции, можно получать декоративные фосфатные покрытия.

Черное фосфатирование. Для получения покрытий черного цвета фосфатирование ведут в двух ваннах разных составов с промежуточной промывкой в растворах составов, % (по массе):

- 1) хромат калия (натрия) 9 при $80-95^{\circ}\text{C}$; в течение 3 мин,
- 2) мыло хозяйственное — 3, карбонат натрия 2–3 при $80-95^{\circ}\text{C}$ в течение 3 мин.

Состав (г/л) раствора и режим для первичного фосфатирования — ортофосфорная кислота 55–65, оксид цинка 6–8, железо (стружка) 4–5; $t=90-95^{\circ}\text{C}$, $\tau=5-10$ мин, $K_0=50-60$, $K_{\text{св}}=8-14$. Для вторичного фосфатирования — препарат «Мажеф» 25–30, нитрат цинка 140–160, карбонат натрия 2–3; $t=50-60^{\circ}\text{C}$, $\tau=10-15$ мин. $K_0=60-80$, $K_{\text{св}}=1-3,5$.

После вторичного фосфатирования и горячей промывки детали вновь обрабатывают в растворе 2 по приведенному режиму, сушат и промывают горячим минеральным маслом.

Цветное фосфатирование. Цветные фосфатные пленки на черных металлах получают при введении в растворы для фосфатирования неорганических красителей. Цвет и интенсивность окраски зависят от природы и концентрации красителей, которая обычно не превышает 10 г/л.

Для нанесения указанных пленок используют растворы горячего фосфатирования на основе препарата «Мажеф» (см. табл. 143). Хорошие результаты получены при использовании раствора состава, г/л: ортофосфорная кислота 3–10, пероксид марганца 10–15; нитрат кальция 80–100 при $95-98^{\circ}\text{C}$.

Краситель вводят в раствор в виде порошка. В процессе фосфатирования происходит адсорбция красителя в порах фосфатной пленки, что и приводит к ее окраске.

Для получения зеленой фосфатной пленки используют оксид хрома, голубой или синий пленки — берлинскую лазурь, желтой или красной — хроматы свинца или охру. После фосфатирования изделия тщательно промывают, сушат, покрывают бесцветным лаком или промасливают.

14.2.1.4. Электрохимическое фосфатирование

Для интенсификации процесса нанесения фосфатных пленок используют электрохимическое фосфатирование. При этом получают мелкокристаллические пленки, обеспечивающие надежное сцепление с лако-

красочными материалами. Однако рассеивающая способность электролитов фосфатирования низка, а стоимость нанесения покрытия сравнительно высокая.

Осаждают фосфатные покрытия как при постоянном, так и при переменном токе. В табл. 147 приведены составы электролитов и режимы осаждения фосфатных покрытий [19, 39].

ТАБЛИЦА 147
СОСТАВЫ, г/л, ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Электролит	«Мажеф»	H_3PO_4	ZnO	$t, ^{\circ}\text{C}$	$J, \text{A/дм}^2$	$U, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$
1	60–80	—	3–10	20–30	0,3–0,5	10–15	10–15
2	—	45–50	25–28	60–70	2–3	10–15	5–10
3	30–32	—	—	96–98	2–2,5	15–20	20–25
4	—	20–22	8–10	60–70	2–3	15–20	15–20
5	27–32	—	—	95	2,5	10–15	30–40

Примечание. Электролит 1 содержит, г/л: нитрат цинка 50–100, фторид натрия 2–10, электролит 4 — тринатрий фосфат 25–28, электролит 2 — азотную кислоту 26–28.

Электролиты 1, 2 и 5 используют для фосфатирования при постоянном токе. Для электролита 1 применяются аноды цинковые, а для электролитов 2 и 5 — стальные. Электролит 2 используют преимущественно для фосфатирования austenитных сталей, а электролиты 3 и 4 — для фосфатирования при переменном токе.

14.2.1.5. Одновременное фосфатирование, обезжиривание и травление изделий

Процессы одновременного фосфатирования, обезжиривания и травления позволяют повысить качество подготовки поверхности перед нанесением покрытий и в то же время улучшить защитные свойства обрабатываемых изделий.

Ниже приведены составы растворов и режимы одновременного травления, обезжиривания и фосфатирования черных металлов [39]. Раствор 1, содержащий, г/л: гидрофосфат цинка 33–35, ортофосфорную кислоту 13–14, нитрат цинка 49–53, оксид цинка 0,1 (ввиду низкой растворимости зашлепываемый в ванну фосфатирования в мешочках из стеклоткани), используют для одновременного травления и фосфатирования изделий при $52-98^{\circ}\text{C}$ в течение 15–40 мин;

раствор 2, содержащий, г/л: гидрофосфат цинка 45, нитрат натрия 2–5, «Прогресс» 3–6, пракопсол 2–5, используют для одновременного обезжиривания и фосфатирования сильно загрязненных минеральными маслами металлических деталей при $50-60^{\circ}\text{C}$ в течение 20–30 мин;

раствор 3, содержащий, г/л: ортофосфорную кислоту 76,5, дигидрофосфат аммония 40–50, оксид цинка 15, нитрат цинка 70–80, нитрат натрия 0,1–0,6, нитрат калия 3–5, стружку из стали 30, 40 или 50 в количестве 4–5, сульфатол НП-1, НП-3–5 или 5–10, моющий порошок «Новость» 5–2, используют для одновременного травления, обезжиривания и фосфатирования изделий при $90-97^{\circ}\text{C}$ в течение 12–16 мин.

14.2.2. Фосфатирование цветных металлов

Многие растворы фосфатирования, применяемые для нанесения покрытий на черные металлы, используются и для цветных металлов (кадмия, цинка). Образующиеся на них фосфатные пленки характеризуются высокой адгезией к лакокрасочным покрытиям, что для цветных металлов с низкими адгезионными свойствами имеет важное практическое значение.

14.2.2.1. Алюминий и его сплавы

Оксидная пленка на алюминии препятствует его активному взаимодействию с фосфатирующим раствором, что требует специальной обработки поверхности алюминия. Для улучшения качества фосфатной пленки на алюминии в растворы для фосфатирования вводят плавиковую или хромовую кислоту или их соли, другие окислители.

Фосфатные пленки на алюминии и его сплавах применяются, главным образом, как грунты под окраску. Кроме того, фосфатируют крупногабаритные детали сложного профиля, для которых процесс анодирования затруднен.

Ниже приведены составы растворов для фосфатирования алюминия и его сплавов и режимы осаждения [19, 39].

Для химического фосфатирования при 75—85 °С в течение 0,5–5 мин используют раствор 1, содержащий, г/л: ортофосфорную кислоту 10—15, нитрат цинка 18—22, борфтористоводородный цикл 10–15.

В растворе 2 так же химически фосфатируются сплавы алюминия — АМг, АК4, АЛ4, Д1Т, Д16 и алюминиевая фольга при 45—50 °С в течение 45—50 мин, состав раствора 2: ортофосфорная кислота 300—330 г/л (плотностью 1,27), бихромат калия 24—25 г/л.

Раствор 3, содержащий, г/л: препарат «Мажеф» 60—55, нитрат цинка 50—70, оксид цинка 10–15, фторид натрия 7—8, используют для электрохимического фосфатирования при 20–30 °С, $K_{\text{эл}}/K_{\text{кат}} = (20 \div 25) : 1$. Фосфатирование в этом электролите ведут как при постоянном, так и при переменном токе. При постоянном токе фосфатные пленки образуются на катоде (аноды изготовлены из цинка), $J_{\text{к}} = 0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$. На переменном токе осаждение ведется при $J = 1,0 \text{ А/дм}^2$ и $U = 12 \text{ В}$.

Раствор 4, содержащий, г/л: ортофосфорную кислоту 40—50, фторид натрия 3—4, используют для гальванического фосфатирования изделий из чистого алюминия и алюминий-магневых сплавов.

14.2.2.2. Магний и его сплавы

Магний и его сплавы фосфатируют в растворах первичных фосфатов железа и марганца. Образующаяся при этом фосфатная пленка имеет кристаллическое строение, прочно сцеплена с основным металлом, обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью. Защитные свойства фосфатной пленки на магнии значительно выше, чем на пленках, полученных после химической обработки магния в растворах селенистой или плавиковой кислот.

Для фосфатирования магния и его сплавов используют следующие растворы [19, 39, 44]:

раствор 1, содержащий, г/л: препарат «Мажеф» 27—32 и фторид натрия 0,2—0,3, при 97—99 °С, $\tau = 30 \div 40 \text{ мин}$ и раствор 2, содержащий, г/л: гидрофосфат марганца 30 и кремнефторид натрия 0,3 при 95—98 °С, $\tau = 15 \div 20 \text{ мин}$, для горячего фосфатирования;

раствор 3, содержащий, г/л: препарат «Мажеф» 60—65 и нитрат цинка 25, для холодного фосфатирования при 20—30 °С, $\tau = 5 \div 15 \text{ мин}$; раствор 4, содержащий, г/л: препарат «Мажеф» 60—80, фторид натрия 2—10, нитрат цинка 10—100, оксид цинка 3—10, для электрохимического фосфатирования при 18—30 °С, $\tau = 2 \div 15 \text{ мин}$, постоянном токе $i_{\text{к}} = 0,03 \div 0,6 \text{ А/дм}^2$, $U = 5 \div 12 \text{ В}$ при цинковых анодах. В этом электролите образуется пленка толщиной 2—100 мкм;

раствор 5, содержащий, г/л: гидрофосфат бария 20—70, фторид натрия 0,5—2,0, ортофосфорную кислоту 1,5—6,0, используют для получения термостойкой фосфатной пленки на жаропрочных сплавах магния ВМ12, 2, МЛ11, МЛ11, МЛ12, МА8, МА2 1, ВМ 65-1 при 90—98 °С, $\tau = 15 \div 40 \text{ мин}$, $K_{\text{эл}} = (55 \div 60)$, $K_{\text{кат}} = (14 \div 15)$. Фосфатная пленка толщиной 3—4 мкм, полученная в этом растворе, выдерживает прогрев при 350 °С в течение 100 ч, при этом ее внешний вид, сцепление с металлом и защитные свойства сохраняются. Коррозионная стойкость пленок, полученных на жаростойких сплавах магния, а также на сплавах, экспонирующихся при комнатной температуре, одинакова с защитными свойствами оксидированного магния.

14.2.2.3. Цинк, цинковые сплавы и покрытия

В ряде сред, в частности в морской атмосфере, коррозионная стойкость цинка и его сплавов недостаточна. Лакокрасочные покрытия значительно повышают коррозионную стойкость цинка или оцинкованных изделий. Однако адгезия лакокрасочных покрытий к цинку и цинковым покрытиям низка. Применение фосфатирования в этом случае повышает адгезию лакокрасочных покрытий и обеспечивает защиту от коррозии работающих в этих условиях изделий.

Коррозионная стойкость фосфатированных оцинкованных изделий значительно выше хромированных цинковых покрытий, особенно при работе в условиях повышенных температур.

Процесс образования фосфатных пленок на цинке и при фосфатировании сталей весьма сходны. Однако имеются и особенности: при увеличении концентрации препарата «Мажеф» в растворе фосфатирования сверх оптимальной величины наблюдается растворение фосфатной пленки, а введение нитрата цинка способствует образованию плотной, толстой фосфатной пленки с высокими адгезионными и защитными свойствами. Наблюдается также некоторое растворение цинкового покрытия, поэтому толщину его необходимо увеличить на 6—9 мкм [19, 39].

В табл. 14.18 приведены составы для фосфатирования цинка и цинковых покрытий.

Растворы 1 и 2 используют для горячего фосфатирования, раствор 3 — для ускоренного фосфатирования, растворы 4—6 — для холодного фосфатирования, раствор 5 — для фосфатирования стальных оцинкованных деталей.

Если на фосфатируемые оцинкованные изделия не наносится лакокрасочные покрытия, то для повышения коррозионной стойкости их необходимо обработать в 1—3 %-ном растворе бихромата калия в течение 3—5 мин при 80—90 °С.

14.2.2.4. Кадмий и кадмиевые покрытия

Назначение фосфатирования кадмия и кадмиевых покрытий — увеличение коррозионной стойкости и улучшение адгезии к лакокрасочным покрытиям. Однако при фосфатировании кадмиевых покрытий не происходит заметного растворения осадков покрытий. Фосфатная пленка на кадмии образуется уже при весьма тонком его слое — 4—5 мкм.

ОСНОВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПРОЦЕССА РАБОТЫ ВАНН ФОСФАТИРОВАНИЯ
И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Дефекты покрытия или процесса	Причины нарушения процесса	Способ устранения
Тонкая, светло-серая просвечивающая фосфатная пленка	Малая продолжительность фосфатирования	Увеличить время фосфатирования до прекращения газовыделения
Крупнокристаллическая фосфатная пленка с низкой коррозионной стойкостью	Травление деталей перед фосфатированием без последующей нейтрализации	Промыть травленные детали в содовом растворе. Заменить травление абразивной обработкой
Неравномерная пятнистая фосфатная пленка	Плохая подготовка поверхности перед фосфатированием	Улучшить обработку поверхности
	Детали из высоколегированной стали	Применить специальные методы подготовки стали перед фосфатированием
Разноотстаченность фосфатной пленки	Низкая температура раствора	Повысить температуру раствора фосфатирования
Малая толщина фосфатной пленки при соблюдении режима фосфатирования	Избыток свободной кислоты, недостаток окислителей в растворе	Разбавить ванну фосфатирования, добавить окислитель
Светло-серый порошковый налет солей на фосфатной пленке	Взмучивание осадка при фосфатировании	Профильтровать раствор, удалить осадок, снизить температуру раствора до 96—98 °С, дать ему отстояться. Не допускать касания деталями дна ванны
Понижение коррозионной стойкости фосфатной пленки	Низкая концентрация препарата «Мажеф» и других компонентов раствора Низкая температура раствора Неправильное соотношение между общей и свободной кислотностью	Повысить концентрацию солей в растворе до расчетного значения Повысить температуру раствора до 97—99 °С Откорректировать раствор добавками карбоната марганца или ортофосфорной кислоты
Отсутствие фосфатной пленки в отверстиях и внутренних полостях	Образование воздушных или водородных мешков	Изменить расположение деталей на подвешивающих приспособлениях, встряхивать подвеску

Из минеральных масел наиболее широко применяют веретенное масло № 3, машинные масла № 2 и «С»

В ванну промасливания фосфатируемые изделия должны поступать сухими. Температура промасливания 120 °С, продолжительность ограничивается моментом исчезновения пены с поверхности.

Защитные свойства фосфатных пленок значительно увеличиваются при придании им гидрофобных свойств. Коррозионная стойкость гидрофобизированных фосфатных покрытий значительно выше, чем при промасливании.

Для гидрофобизации фосфатных пленок обычно применяют кремнеорганические жидкости, в частности ГКЖ-94 (раствор этилгидрополисилоксана в бензине). Гидрофобизацию проводят в 10 %-ном растворе ГКЖ-94 при комнатной температуре, продолжительность 2—3 мин. После этого проводят горячую сушку при 110—120 °С в течение 45—60 мин.

Хорошие результаты дает и введение гидрофобизирующих жидкостей в загущенные растворы минеральных масел. Так, высокой оказалась коррозионная стойкость фосфатных пленок, обработанных в смеси состава, % (по массе): смазка ИГ-204 90, парафин 5, ГКЖ-94 5 при 90—95 °С.

Коррозионную стойкость фосфатных покрытий повышают также обработкой их в хроматных растворах. Пористость фосфатной пленки при этом снижается до 0,001 %. Оптимальной является обработка 9 %-ным раствором бихромата калия (или натрия) при 90 °С в течение 20 мин.

Приспособление растворов. При фосфатировании с использованием препарата «Мажеф» рабочую смесь на 2/3 объема заливают кипящей водой и в нее вводят расчетное количество препарата, тщательно перемешивая раствор. После полного растворения ванну доливают до рабочего уровня.

Для приготовления и последующего корректирования раствора струнного фосфатирования (см. табл. 146) используют концентраты, состав которых приведен в табл. 149 [19].

ТАБЛИЦА 149

СОСТАВЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ДЛЯ СТРУННОГО
ФОСФАТИРОВАНИЯ

Раст- вор	ZnO, кг	H ₂ PO ₄ , кг	HNO ₃ , кг	Na ₂ CO ₃ , кг	NaOH, кг	NaClO, кг	H ₂ O, л	Р-рств, кг/л
1	14,3	17,4	30,8	2,6	—	—	30,9	1,48—1,50
2	—	—	—	—	22,5	1,2	70,3	1,18—1,20
3	14,3	19,2	25,9	1,1	—	—	39,5	1,46—1,48

Для приготовления 100 л раствора в рабочую емкость наливают 75 л воды и 12 л концентрата 1. В 1 л воды растворяют 1,6 л концентрата 2 и постепенно, при непрерывном перемешивании, вливают в ванну. После чего в раствор добавляют расчетное количество нитрата натрия, предварительно растворенного в небольшом количестве воды. Корректируют раствор 1—2 раза в смену, добавляя концентрат 3.

Контроль фосфатирующего раствора во время приготовления и эксплуатации определяется его кислотностью, как общей, K_0 , так и сво-

бодной, Кел. Кислотность раствора практически оценивается числом точек, т. е. количеством миллилитров 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование 10 мл раствора в присутствии фенол-фталейна (общая кислотность) или метилового оранжевого (свободная кислотность). Титрование в присутствии фенолфталейна проводят до окрашивания пробы в розово-красный цвет, метилового оранжевого — до перехода красной окраски раствора в оранжево-желтого.

В табл. 150 приведены основные нарушения процесса фосфатирования и способы их устранения.

Некачественные фосфатные покрытия удаляют химическим путем в растворе соляной кислоты 100—150 г/л при 18—28 °С или серной кислоты 100—150 г/л при 18—25 °С, или едкого натра 150—200 г/л при 80—90 °С.

Продолжительность снятия во всех растворах < 5 мин. После снятия покрытия производят повторное фосфатирование. При этом защитные свойства фосфатной пленки повышаются [39].

Глава 15

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

15.1. КОНТРОЛЬ ПОКРЫТИЙ ВНЕШНИМ ОСМОТРОМ

Покрытия осматривают визуально или под микроскопом с целью выявления следующих дефектов: наростов или дендритов на острых краях и углах покрываемых изделий; шероховатости покрытия, включения в покрытие инородных частиц, местного отслаивания покрытия (воздуха), непокрытых участков, потинта на поверхности; «загара» покрытия при повышенных плотностях тока, пятнистости; разнотонности; потускнения покрытия при нанесении блестящих осадков.

В зависимости от назначения покрытия могут быть допустимы те или иные дефекты. Например, разнотонность и потускнение антифризных покрытий серебром допустимы, а те же дефекты для декоративных покрытий недопустимы.

15.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Наиболее важным фактором, определяющим защитные свойства и качество наносимого покрытия, является толщина его слоя. Распределение слоя покрытия на поверхности детали в редких случаях бывает равномерным. На разных участках поверхности изделий толщина покрытия различна. Защитную стойкость покрытия определяет его минимальная толщина на участках максимальной защиты.

Известно много способов определения толщины металлических покрытий. Условно их разделяют на две большие группы — методы измерения толщины слоя с его разрушением и физические неразрушающие методы контроля толщины покрытия.

15.2.1. Разрушающие методы контроля металлических покрытий

Эта группа методов контроля толщины покрытия в свою очередь подразделяется на химические, вызывающие разрушение только покрытия, и физические, при использовании которых нарушается целостность не только покрытия, но и самого изделия.

Химические методы контроля толщины металлопокрытий являются наиболее распространенными. Это — методы капли, струи, снятия, характеризующиеся значительной погрешностью измерения, в ряде случаев достигающей ± 30 %, особенно при измерении тонкослойных покрытий. Однако они просты, применение их не сопряжено с использованием специального оборудования и приборов [14].

Метод капли основан на растворении покрытия каплями раствора, наносимыми на поверхность и выдерживаемыми в течение определенного времени. Капли наносят из капеллиды с внутренним диаметром капеллиды 1,5—2,0 мм до тех пор, пока на месте снятых фильтровальной бумагой капель не обнажится сплошной участок основного металла при одностороннем покрытии, или предыдущего слоя при многослойных покрытиях, или контактно выделенного металла, что устанавливается по изменению окраски в месте нанесения капель.

Методом капли можно определить местную толщину покрытия на любом участке покрываемого изделия площадью ≥ 0,3 см² (то же относится и к струйному методу измерения). Однако из-за неравноценности отдельных капель в отношении количества растворимого металла и ряда других причин погрешность этого метода при определении толщины покрытий ≥ 2 мкм составляет ± 80 %. Этот метод не рекомендуется для измерения покрытий толщиной > 20 мкм.

Составы растворов для определения толщины электролитических покрытий капелльным методом приведены в табл. 151.

Толщину покрытий рассчитывают по формуле

$$h = (n - 0,5) h_n,$$

где n — число капель раствора, h_n — толщина покрытия, мкм, снимаемая одной каплей раствора (см. ГОСТ 9302—79).

Толщину никелевых покрытий, получаемых из электролитов с блескообразующими добавками, определяют по формуле

$$h \rightarrow 0,8 (n - 0,5) h_n.$$

Метод струи основан на растворении покрытия струей раствора, подаваемой на поверхность детали с определенной скоростью.

Толщину покрытия рассчитывают по времени растворения покрытия (струйно-периодический метод) или по объему раствора, израсходованному на растворение покрытия (струйно-объемный метод). Разновидностью струйно-периодического метода является электроструйный или нуль-метод, когда окончание процесса измерения толщины покрытия определяется по гальванометру.

Метод струи используют для определения толщины покрытий на изделиях, профиль которых не препятствует стеканию раствора. Погрешность измерения толщины покрытия при струйно-периодическом методе ± 10 %, при струйно-объемном ± 15 %.

Составы растворов для определения толщины электролитических покрытий струйным методом приведены в табл. 152 [14].

Толщину покрытия при струйно-периодическом методе определяют по формуле

$$h = h_t \tau,$$

ТАБЛИЦА 151

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ КАПЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Покрытие	Основной металл или металл под-слоя	Компоненты раствора, их концентрация	Время, выдержки капли, с	Признак окончания измерения
Цинковое, кадмиевое	Сталь, медь и ее сплавы	KI (200 г/л) I (100 г/л)	60 30	Обнажение основного металла
Медное	Сталь, никель	AgNO ₃ (44 г/л)	60	Появление темного пятна на стали или белого на никеле
Никелевое	Сталь, медь и ее сплавы	FeCl ₃ (300 г/л) + + CuSO ₄ · 5 H ₂ O (100 г/л)	15 (при h < 3 мкм), 30 (при h ≥ 3 мкм)	Появление желтого пятна
Хромовое	Сталь, никель	HCl (325 г/л)	15 (при h < 1 мкм), 30 (при h < 2 мкм), 60 (при h > 2 мкм)	Появление темного пятна
Серебряное	Медь и ее сплавы	KI (400 г/л) + + I (180 г/л) Na ₂ S ₂ O ₃ (300 г/л)	60 30	Обнажение основного металла
Оловянное	Сталь, медь и ее сплавы	FeCl ₃ (50 г/л) + + CuSO ₄ · 5 H ₂ O (50 г/л) + 1 н. HCl (150 мл/л)	30	Появление розового пятна
Латунное	Сталь	AgNO ₃ (44 г/л)	30	Появление желтого пятна
Оловянно-свинцовое	Сталь, медь и ее сплавы	HBF ₄ (10 мл) + + H ₂ O ₂ 30%-ная (2,5 мл) + H ₂ O (90 мл)	30	Обнажение основного металла

Примечания: 1 При измерении толщины серебряных покрытий поочередно наносят по капле первого и второго растворов, удаляя их фильтровальной бумагой. 2 При обнажении основного металла или металла подслоя. При расчете толщин покрытия необходимо учитывать количество капелек только первого раствора. 3 При определении толщины латунных покрытий следует тщательно удалить каплю контактно выделявшегося серебра.

ТАБЛИЦА 152

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

Покрытие	Металл основной или подслоя	Компоненты раствора, их концентрация	Признак окончания измерения
Цинковое	Сталь	NH ₄ NO ₃ (70 г/л) + + CuSO ₄ · 5H ₂ O (7 г/л) + 1 н. HCl (70 мл/л)	Появление розового пятна
Кадмиевое	Сталь, медь и ее сплавы	NH ₄ NO ₃ (17,5 г/л) + + HCl (17,5 г/л)	Появление основного металла
Медное	Сталь Цинковый сплав Никель	FeCl ₃ (300 г/л) + + CuSO ₄ · 5H ₂ O (100 г/л)	Появление розового пятна Появление черного пятна Появление белого пятна
Никелевое	Сталь Медь и ее сплавы		Появление розового пятна Появление розового или желтого пятна
Хромовое	Никель Сталь	HCl (220 мл/л) + + H ₂ SO ₄ (100 мл/л) + + FeCl ₃ (60 г/л) + + CuSO ₄ · 5H ₂ O (30 г/л) + C ₂ H ₅ OH (100 мл/л)	Появление белого пятна Появление розового пятна
Серебряное	Никель, медь и ее сплавы	KI (250 г/л) + + I (7,5 г/л)	Обнажение основного металла
Медное, латунное	Сталь	FeCl ₃ (150 г/л) + + HCl (150 мл/л) + + CH ₃ COOH (ледяная) (250 мл/л) + SbCl ₃ (31 г/л)	Появление черного пятна
Свинцовое	Сталь Медь Латунь	NO ₂ C ₂ H ₃ COOH (36 г/л) + + KNO ₃ (72 г/л) + + NaOH (53 г/л)	Появление блестящего пятна Появление красного пятна Появление желтого пятна
Оловянное	Сталь, медь и ее сплавы	FeCl ₃ (15 г/л) + + CuSO ₄ · 5H ₂ O (30 г/л) + HCl (60 мл/л)	Появление нестрастного розового пятна

Продолжение

Покрываем	Металл основной или подслоя	Компоненты раствора, их концентрация	Признак окончания измерения
Оловянно-цинковос	Медь и ее сплавы	HBF_4 (142 г/л)	Появление основного металла

Примечания. 1. При определении толщины хромового покрытия перед началом измерения для разрушения пассивной пленки необходимо коснуться поверхности детали цинковой палочкой, смоченной применяемым раствором. 2. Для уточнения конца растворения медных покрытий после появления блестящего розового пятна жестко надавливают медь или незадолго до конца растворения покрытия (до появления темного пятна) на испытуемый участок периодическими касаниями в капле 1,5%-ный раствор хлорида сурьмы (SbCl_3) в соляной кислоте (1:1). Признаком окончательного растворения покрытия является появление темного пятна через 2–3 с после нанесения раствора. До нанесения капли раствора и перед продолжением определения струей испытуемый участок протирают фильтровальной бумагой. 3. Пленку изолятора серебра, образующуюся при растворении серебра, снимают раствором тиосульфата натрия 500 г/л. После удаления капли раствора пожелтевшую поверхность протирают ватным тампоном, смоченным раствором тиосульфата натрия, а затем фильтровальной бумагой.

ТАБЛИЦА 153

ПОПРАВочНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ БЛЕСТЯЩИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТРУЙНО-ПЕРИОДИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Интервал времени, с	Поправочные коэффициенты для покрытий, полученных из электролитов с добавками			
	1,4-бутидиола	кумарина и паратолуолсульфамида	натриевой соли 2,6-7-нафтолидисульфокислоты (и формалина)	
0–20	1,2	1,6	1,5 (1,3)	
20–40	1,1	1,4	1,4 (1,0)	
40–80	1,0	1,3	1,3 (0,9)	
80–100	0,9	1,2	— (0,8)	

ТАБЛИЦА 154

ПОПРАВочНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ БЛЕСТЯЩИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТРУЙНО-ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Интервал времени, мин	Поправочные коэффициенты для никелевых покрытий, полученных из электролитов с добавками			
	1,4-бутидиола	кумарина и паратолуолсульфамида	натриевой соли 2,6-7-нафтолидисульфокислоты (и формалина)	
0–6,7	1,2	1,6	1,5 (1,3)	
6,7–13,4	1,1	1,4	1,4 (1,0)	
13,4–26,8	1,0	1,3	1,3 (1,0)	
26,8–33,3	0,9	1,2	— (0,9)	

СОСТАВЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО СНИЯТИЯ

Покрываем	Металл основной или подслоя	Компоненты раствора, их концентрация	t °C
Цинковое	Сталь	H_2SO_4 (50 г/л) + HCl (17 г/л)	18–25
Кадмиевое	»	NH_4NO_3 (насыщенный раствор)	18–25
Медное	»	CrO_3 (275 г/л) + $-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (110 г/л)	18–25
Никелевое	»	H_2SO_4 (1 объем. ч.) + $-\text{HNO}_3$ (2 объем. ч.) + $-\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20 г/л)	18–25
Хромовое	Никель, медь и ее сплавы	HCl (1 объем. ч.) + $-\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ (1 объем. ч.)	20–40
Серебряное*	Сталь, медь и ее сплавы	HCl (366 г/л) + Sb_2O_3 (20 г/л)	18–25
Оловянное**	Смешанная сталь и ее сплавы	HNO_3 (1 объем. ч.) + $-\text{H}_2\text{SO}_4$ (19 объем. ч.)	18–25
Медь и ее сплавы	Медная сталь	Pb (CH_3COO) ₂ (80 г/л) + $-\text{NaOH}$ (135 г/л)	t _{кип.}
Свинцовое	Медь и ее сплавы	$\text{HCl}_{\text{конц}}$	18–25
Оловянное, свинцовое, оловянно-свинцовое	Смешанная сталь	HSO_3NH_2 (150 г/л) + 30%-ная H_2O_2 (50 мл/л)	50–70
Медноцинковое (латунное)	Сталь	HBF_4 (10 мл) + 30%-ная H_2O_2 (2,5 мл) + $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ (90 мл)	18–25
Меднооцинковое (белая бронза — 40% олова)	Сталь	CrO_3 (275 г/л) + $-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (110 г/л)	18–25
Окисное	Сталь	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (50%-ная (3 объем. ч.) + HNO_3 (1 объем. ч.)	18–25
Фосфатное	Алюминий и его сплавы**	H_3PO_4 (52 г/л) + CrO_3 (20 г/л)	90–100
		NaOH (200 г/л)	40

* Толщину серебряного покрытия определяют посредством химического анализа на серебро.

** Определяется только толщина слоя чистого олова. При определении покрытий в глицерине железосодержащий сплав, полученный диффузией олова в железо, не растворяется.

** Плотность пленки оксида алюминия 3,42.

где h — определяемая толщина покрытия, мкм; h_t — толщина покрытия, снимаемая за 1 с, мкм (см. ГОСТ 9302–79); t — время, затраченное на растворение покрытия, с.

При расчете толщины покрытия в формулу вводят поправочные коэффициенты: для медных покрытий из цианидных электролитов 1,35; для кадмиевых из серноникельных электролитов 0,7; для хромовых блестящих из сульфатных электролитов 1,09; для хромовых матовых из саморегулирующихся электролитов 1,2; для хромовых матовых из саморе-

дилирующихся электролитов 1,04; для хромовых матовых из тетраэдрических электролитов 1,3

Поправочные коэффициенты для определения толщины блестящих никелевых покрытий с блескообразователями приведены в табл. 153

Толщину покрытия при струйно-объемном методе измерения определяют по формуле

$$h = h_0 \cdot v,$$

где h_0 — толщина покрытия, растворяемая 1 мл раствора (см. ГОСТ 9 032—79); v — объем раствора, израсходованный на растворение покрытия, мл

При расчете толщины покрытия в формулу вводят поправочные коэффициенты 0,7 для кадмисовых покрытий из сульфатных электролитов; 1,35 для медных покрытий из цианидных электролитов. Значения поправочных коэффициентов для блестящих никелевых покрытий приведены в табл. 154, для всех остальных покрытий поправочный коэффициент — единица

Метод снятия основан на растворении покрытия в растворе, который не реагирует с основным металлом. Растворяют покрытие как химическим, так и электрохимическим способом.

В отличие от описанных методов определения толщины покрытия, метод снятия определяет среднюю толщину покрытия на поверхности всей детали. Толщину покрытия измеряют двумя способами:

а) гравиметрическим — по разности масс до и после растворения покрытия. Среднюю толщину покрытия, мкм, рассчитывают по формуле

$$h_{cp} = 10^4 (m_1 - m_2) / (S \gamma),$$

где m_1 — масса детали до растворения покрытия, г; m_2 — масса детали после растворения покрытия, г; γ — плотность металлопокрытия, г/см³; S — поверхность определяемой детали, см².

б) аналитическим — в соответствующем растворе полностью растворяют покрытие и химическим анализом раствора (вместе с промывными порциями) определяют содержание растворенного металла. Толщину покрытия рассчитывают по формуле

$$h_{cp} = 10^4 m / (S \gamma),$$

где m — масса металла, полученного химическим анализом.

Составы растворов для определения толщины покрытия методом химического (электрохимического) снятия приведены в табл. 155, 156. Погрешность измерения этим методом составляет $\pm 10\%$.

СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И РЕЖИМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ

Покрытие	Металл основной или подслоя	Компоненты раствора, их концентрации
Хромовое	Сталь	NaOH (10—20 %)
Оловянное	Медь, латунь	HCl (5 %)
Никелевое	Сталь	NaOH (80 г/л)
	Медь, латунь	NaSCN (100 г/л) + NaHSO ₄ (100 г/л)
	Цинк и цинковые сплавы	H ₂ SO ₄ (70 %)
Серебряное, золотое	Медь, латунь	KCN или NaCN (3—15 %)

Разновидностью метода снятия является кулонометрический метод определения толщины покрытия. Метод основан на анодном растворении (при постоянном токе) участка покрытия, ограниченного площадью закончившего кулонометрического толщиномера, с одновременным учетом количества израсходованного электричества. Количество металла в покрытии определяют по количеству электричества, пошедшего на его снятие. Признаком окончания снятия покрытия служит скачок потенциала испытываемого электрода. Для определения толщины покрытия используют микрокулонометрические толщиномеры типа АС-1

Кулонометрический метод применяют для измерения местной толщины однослойных и многослойных покрытий, главным образом, никелевых, а также отдельных слоев многослойных покрытий. Хорошие результаты получают также при определении толщины серебряных покрытий на бронзе и подслое олова, тонких хромовых покрытий на стали. Предел измерения этим методом 0,1—100 мкм, погрешность $\pm 5-7\%$.

К физическим методам разрушающего контроля относится металлографический или микроскопический метод определения толщины металлопокрытий. Сущность метода заключается в определении местной толщины покрытия с помощью металлографического шлифа. Этим методом можно определять толщину однослойных, многослойных и анодизированных покрытий. Метод используется, главным образом, как арбитражный, а также для определения толщины покрытий деталей с малой поверхностью, как например, проволока, различного рода иглы и тому подобные изделия. Кроме того, метод используется при определении структуры покрытия, выравнивающей способности электролитов и т. п. [14].

При измерении толщины изготавливают микрошлиф с поперечным разрезом покрытия. Для предотвращения отслаивания покрытия, а также во избежание завала кромок, деталь с определяемым покрытием покрывают слоем другого металла толщиной ≥ 30 мкм. Этот слой должен быть достаточно тверд, надежно сцеплен с металлом покрытия, отличаться по цвету. Так, например, при определении толщины покрытий из никеля применяют меднение из кислых электролитов. Деталь с никелевым покрытием должна быть тщательно протравлена (в 50 % ном растворе соляной кислоты) и обезжирена. Окисные пленки на алюминии и его сплавах, а также хромовые покрытия не защищают специальным слоем.

Для повышения точности измерения шлифы зажимают в специальные струбцины, заливают легкоплавкими сплавами (например, сплавом Вуда) или пластическими массами (оргстеклом, полистиролом).

ТАБЛИЦА 166

ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СНИЯТИЯ

t , °C	J , А/дм ²	Материал катода	Способ определения
50—70	5—10	Сталь	По разности масс
50	5—10	Свинец	
50—70	1—3	Сталь	Химический анализ
18—25	2	»	
18—25	2	Свинец	
18—25	0,2—2,0	Медь, латунь, сталь	

ТАБЛИЦА 157
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ НАЛОЖЕНИЯ
ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГИ

Покрытия	Металл основной или подслоя	Компоненты раствора, их концентрации, г/л	t, мин	Признак пористости
Хромовые одно- и многослойные Ni—Cr, Cu—Ni—Cr	Сталь	Гексацано- (III)феррат калия 10+ + хлорид аммония 30+ хлорид натрия 60	10	Синие точки — поры, достигающие стали. Красно-бурые точки — поры, достигающие меди. Желтые точки — поры, достигающие никеля
Никелевое одно- слойное	Сталь	Гексацано- (III)феррат калия 10+ хлорид натрия 20	5	Синие точки — поры, достигающие стали
	Медь и ее сплавы		10	Красно-бурые точки — поры, достигающие меди
Никелевое многослойное (Cu—Ni, Ni—Cu—Ni)	Сталь		10	Синие точки — поры, достигающие стали. Красно-бурые точки — поры, достигающие меди. Желтые точки — поры, достигающие никеля
Медное	»		20	Синие точки — поры, достигающие стали
Оловянное	»	Гексацано- (III)феррат калия 10+ хлорид натрия 5	60	Синие точки — поры, достигающие стали

ды пор, доходящих до стали и меди, бледнеют и не мешают подсчету числа пор, доходящих до никеля.

Приведенные в табл. 157 составы пригодны также для определения пористости серебряных и золотых покрытий на меди, латуни и никеле. Пористость золотых покрытий на меди и латуни определяют под стеклыном колпачком во влажном воздухе, содержащем 1 % (объемн.) сероводорода, при этом в местах пор на золотом покрытии образуются темно-коричневые пятна.

Пористость хромовых покрытий определяют не ранее чем за 30 мин после нанесения покрытия. В случае очень пористых хромовых покрытий на омедненной стали, меди и ее сплавах следы пор, достигающих меди и латуни, неполностью отпечатываются на бумаге и следует считать

красно-бурые точки на самой детали. Следы пор определяют визуально и подсчитывают на единицу поверхности.

Методом нанесения паст определяют пористость металлических покрытий на стали, меди, алюминии, цинке и их сплавах и неметаллических неорганических покрытий на алюминии и его сплавах. Определяют пористость этим методом можно независимо от формы и размеров деталей. Приготовление паст и их состав приведены в ГОСТ 9.302—79.

Пасту на поверхность деталей наносят кистью, из пульверизатора, окунанием и т. п., после чего пасту удаляют промывкой в проточной дистиллированной воде, деталь сушат и повторно определяют пористость на том же участке поверхности. Количество окрашенных участков определяют визуально и относят к единице поверхности [14].

Методом заливки раствором определяют пористость покрытий на мелких профилированных деталях (в случае пор, достигших стали). Деталь заливают раствором состава, г/л: гексацано-(III)феррата калия 10, хлорид натрия 15, желатина 20 и выдерживают в нем в течение 5 мин. После чего деталь тщательно промывают и подсчитывают выявленные на поверхности синие точки.

Методом смачивания определяют пористость оловянных покрытий на стали, используя раствор: гексацано-(III)феррат калия 2 г, желатина 2 г, 0,5 н серная кислота 10 мл, этиловый спирт 200 мл. Смачивают деталь кисточкой дважды. Поры подсчитывают через 10 мин.

Электрохимический метод определения пористости заключается в измерении или расчете тока растворения основы через поры, когда активно только дно поры. Этим методом можно измерять пористость как катодных, так и анодных покрытий при анодной поляризации исследуемого образца и свинцовом катоде, как при постоянной плотности тока, так и потенциостатически [14].

Пористость оловянного покрытия на меди и латуни определяют в растворе, г/л: гексацано-(III)феррат калия 10; сульфат натрия кристаллический 10 при $I_{\text{огр}} = 0,55 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$; $t = 5 \text{ мин}$.

При определении пористости цинковых и кадмиевых покрытий используют следующий раствор, г/л: гексацано (III) феррат калия 40; сульфат натрия (или магния) 2. Электролит ведут при напряжении $1 \pm 0,4 \text{ В}$ в течение 5 мин. В местах пор появляются синие точки.

Определение пористости износостойкости хромовых покрытий. Для пор и каналов, произывающих эти покрытия, характерны значительная протяженность, извилистость. Большинство пор несквозные. Поэтому рассмотренные методы непригодны для определения пористости износостойких хромовых покрытий, и для этой цели используют специальные методики.

Метод контактных отпечатков заключается в обработке покрытий пастой с последующим печатанием поверхности покрытия на фотобумаге. Состав пасты следующий: сернистый натрий 15 мл, тальк 10 г, глицерин 2 капли. Для покрытий с небольшой пористостью применяют 20 %-ный, а с большой пористостью — 50 %-ный раствор сульфида натрия. Для получения четких отпечатков пасту необходимо тщательно уплотнить в каналах и порах и полностью удалить с горизонтальных площадок между ними. Пористость покрытия определяют путем подсчета горизонтальных площадок (плато) на единицу поверхности хромового покрытия по градуировочным кривым.

Методом маслосъемки определяют массу впитавшегося масла (цилиндрическое № 2 или авиационное марки МС). При измерении взвешенный образец пропитывают маслом в течение 60—90 мин при 80 °С, затем тампоном снимают масляную пленку и вновь взвешивают. Для расчетов определяют абсолютную маслосъемность (количество поглощенного 1 дм² поверхности масла) и по ней строят градуировочные кривые.

15.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ

Коррозионную стойкость покрытий определяют как в естественных условиях эксплуатации, так и при ускоренных испытаниях. Наиболее надежные результаты получают в естественных условиях эксплуатации. Однако продолжительность этих испытаний очень велика. Кроме того, при испытаниях в естественных условиях трудно поддерживать постоянными температуру, влажность воздуха, солнечную радиацию, которые значительно влияют на коррозию покрытий. Поэтому в большинстве случаев коррозионную стойкость тех или иных покрытий определяют с помощью ускоренных испытаний.

Наиболее прост метод *погружения*, согласно которому детали с покрытием на определенное время погружают в воду, 3—5 %-ный раствор поваренной соли, раствора, имитирующие морскую воду и другие агрессивные среды. При этом постоянно поддерживаются температура и уровень раствора. Образцы в вертикальном положении полностью погружаются в раствор. Они не должны соприкасаться. Раствор периодически меняют. Для ускорения испытаний необходимо его перемешивать [14].

Равновидностью метода погружения является способ «коррозионного колеса», когда образцы, закрепленные на специальной установке, периодически полностью погружаются в раствор с агрессивной средой. Для получения более достоверных результатов необходимо, чтобы на 1 см² испытуемой поверхности приходилось 30—50 мл раствора.

При испытаниях в *коррозионной камере* создают разную влажность воздуха, варьируют температуру, создают искусственную атмосферу промышленных газов (в частности, сернистого газа), распыляют солевой туман. Образцы в камере размещают так, чтобы струя распыляемой жидкости на них не попадала.

В качестве распыляемого раствора наиболее часто используют 3—5 %-ный раствор хлорида натрия. Температуру и влажность воздуха выбирают в зависимости от условий эксплуатации и климатического района, в котором работает изделие.

Особым видом коррозионных испытаний является определение коррозионной стойкости покрытий в камере тропического климата, где имитируются резкие колебания температуры, влажности воздуха, радиация и т. д. в течение суток.

Одна из таких камер непрерывно работает по следующему циклу: нагрев и 2-ч выдержка при 40 °С, охлаждение до комнатной температуры в течение часа. В камере раствором глицерина 46 г/л поддерживается относительная влажность воздуха 96—98 % и создается атмосфера сернистого газа (0,01 мл/л) смещением сульфата натрия и серной кислоты. Камера работает круглосуточно.

Для определения коррозионной стойкости защитно-декоративных медникельхромовых покрытий на стали и цинковом сплаве хорошие результаты дает испытание в *солевом тумане* следующего состава (метод СASS) [36]: хлорид натрия 5 % (по массе), хлорид меди 1 г, уксусная кислота ледяная pH < 3,0 ± 3,2, вода дистиллированная 95 % (по массе).

Испытания проводят при 50 ± 1 °С. Насыщенный раствор подают в камеру непрерывно из емкости, в которой поддерживают температуру 57 ± 3 °С, давление воздуха 105 ± 7 кПа, скорость подачи раствора 1,5 ± 0,5 мм·ч/см². Средний расход раствора на 80 см² поверхности камеры 1,0—2,0 мл.

Достаточно объективные результаты дают испытания по методу

«Корродкот». Этим методом, в основном, определяют коррозионную стойкость медникельхромовых покрытий, нанесенных на сталь и цинковые сплавы [14, 38].

Испытания проводят наложением специальной пасты состава: хлорид железа 0,99 г, нитрат меди 0,21 г, хлорид аммония 6,0 г, каолин 180 г; вода дистиллированная 300 мл.

Приготовляя пасту, каолин растворяют в 250 мл воды, а остальные составляющие в 50 мл воды. Оба раствора сливают в одну емкость и размешивают до получения пасты.

Пасту слоем ~50 мкм наносят на обезжиренные образцы кисточкой или пульверизатором, сушат при комнатной температуре в течение 1 ч (а при 80 °С—15—30 мин) при относительной влажности воздуха 40—50 %. Образцы помещают в камеру с 80—90 %-ной влажностью и температурой 38—40 °С. Продолжительность испытаний 16—20 ч.

После испытаний образцы осматривают. (Места с желтыми пятнами являются очагами коррозии.) Затем пасту с образцов снимают холодной проточной водой, и вновь осматривают образцы. При отсутствии следов коррозии пасту наносят вновь и повторяют весь цикл.

Коррозионное поражение образцов оценивают как визуально, так и по специальной шкале балльности коррозионных испытаний. Согласно которой балл 10 соответствует полному отсутствию коррозии, а нулевой балл — коррозии по всей поверхности образца [4, 38].

Балл	10	9	8	7
Дефектная площадь, % . . .	0,0	0,0—0,10	0,10—0,25	0,25—0,5
Балл	6	5	4	3
Дефектная площадь, % . . .	0,5—1,0	1,0—2,5	2,5—5,0	5,0—10,0
Балл	2	1	0	
Дефектная площадь, % . . .	10—25	25—50	50—100	

Определение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий

Защитные свойства неметаллических неорганических покрытий устанавливают как методами непосредственного измерения, так и посредством определения сплошности покрытия.

Методы непосредственного измерения защитной способности — капельный и погружения — основаны на разрушении покрытия под действием применяемых реагентов. В результате на поверхности детали через определенное время наблюдается одно из следующих явлений: контактное выделение меди, изменение цвета капли наносимого раствора, образование продуктов коррозии.

Оксидные и фосфатные покрытия контролируют по пропитки, анодизационные оксидные покрытия на алюминии и его сплавах с наполнителями — не позднее, чем через 3 ч после наполнения.

Составы растворов для определения защитной способности неметаллических неорганических покрытий приведены в табл. 158. Перед измерением детали следует обезжирить.

При *капельном методе* на поверхность детали наносят 1—2 капли раствора и секундомером измеряют время изменения окраски капли.

ТАБЛИЦА 159
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Покрывает	Основной металл	Метод определения	Компоненты раствора, их концентрация	т, мин
Оксидное химическое	Сталь	Погружения	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л	0,5
Оксидное анодизационное	Алюминий и его сплавы	Капли	HCl (плотностью 1,19) (25 мл) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3 г) + H_2O дист. (75 мл)	См. табл. 159*1
Эмаль-пленки	Алюминиевые сплавы	Капли	NaCl (10 г/л) + 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина (0,1 %)	См. табл. 160**2
Оксидное	Магнелиевые сплавы	Капли	NaCl (10 г/л) + 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина (0,1 %)	См. табл. 161**3
Фосфатное	Сталь, чугун	Капли	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (82 г/л) + 0,1 н. HCl (13 мл/л) + NaCl (33 г/л)	См. ниже**4
		Погружения	NaCl (30 г/л) NaCl (10 г/л)	15**5 5**6

*1 В течение указанного в табл. 159 времени не должно наблюдаться изменения цвета капли от оранжевого до зеленого.

**2 В течение указанного времени в табл. 160 не должно наблюдаться изменения цвета капли до розового.

**3 В течение указанного в табл. 161 времени не должно наблюдаться изменения цвета капли до зеленого.

**4 Цвет капли изменится из голубого в желтый, светло-зеленый или красный.

**5 Для определения защитных свойств фосфатных покрытий на стали, предназначенных для анодирования маслами и смазками.

**6 Для определения защитных свойств фосфатных покрытий на стали, предназначенных под лакокрасочные и пластмассовые покрытия.

Ниже приведены выдержки каплевой пробы фосфатных покрытий:

Выдержка до изменения цвета капли, мин	5	5	2-4	1
Качество покрытия	Высокое	Номинальное	Среднее	Низкое

Выдержки каплевой пробы оксидных и анодизационных покрытий на алюминии и его сплавах приведены в табл. 159, эмалевых — пленок на алюминиевых сплавах — в табл. 160, оксидных пленок на магниевых сплавах — в табл. 161.

По методу погружения детали при комнатной температуре помещают в раствор на определенное время, после чего промывают и сушат. На контролируемой поверхности за это время не должно быть следов коррозии (фосфатные покрытия), контактного выделения меди (оксидные покрытия).

ТАБЛИЦА 160
ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ОКСИДНЫХ
ПЛЕНК КАПЛЕВОЙ ПРОБЫ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Электролиты для анодирования	Материал	Время до изменения цвета капли, мин, при температурах, °C					
		11-13	14-17	18-21	22-26	27-32	
Сульфатный	Плакированный с толщиной покрытия 5 мкм	20	15	12	8	7	
	Плакированный с толщиной покрытия 10 мкм	23	18	15	12	10	
	Лист 0,8 мм без утолщенной плакировки	30	25	20	17	14	
Хромовый	Лист 0,8 мм без утолщенной плакировки и с утолщенной плакировкой	8	6	3	2	1	
	Неплакированный наполненный хромиком с толщиной покрытия 5 мкм	—	—	6	4	3	
	Плакированный	5	4	3	2	1	

ТАБЛИЦА 160
ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ
ЭМАЛЕВЫХ ПЛЕНК КАПЛЕВОЙ ПРОБЫ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Сплав	Время до изменения цвета капли, мин, при температуре, °C					Сплав	Время до изменения цвета капли, мин, при температуре, °C				
	15-17	19-21	22-24	26-30			15-17	19-21	22-24	26-30	
AMg2	92	68	54	44	45Mg2	58	40	32	20		
AMg5	82	53	42	32	Al12	37	24	16	8		
Д1*	88	58	49	38							

* Плакированный

Метод контроля сплошности неметаллических неорганических покрытий заключается в обнаружении непокрытых участков поверхности основного металла по отложениям контактно выделившейся меди в результате погружения образца на 5 мин в соответствующий раствор при комнатной температуре, после чего детали промывают и сушат.

Для контроля сплошности оксидных и фосфатных покрытий на стали используют соответственно растворы 1 и 4 (см. табл. 158), оксидных покрытий на алюминии раствор состава: сульфат меди 20 г/л, соляная кислота (плотностью 1,19) 20 мл/л.

ТАБЛИЦА 161

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК КАПЕЛЬНОГО ПРОБОТ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Сплав	Изделие	Время до измерения цвета капли, мин. при температурах, °С					
		15	20	25	30	35	40
МАЗ АМ-503	Прокат ($h \leq 1,5$ мм)	6	10	15	19	23	30
	То же	3	5	7,5	9	11,5	15
	»	1,2	2	3	3,8	4,6	5
МАЗ МАЗ МАЗ	Прокат ($h \leq 3$ мм)	1,2	2	3	3,8	4,6	6
	То же	0,6	1	1,5	1,9	2,3	3
	Литье	0,6	1	1,5	1,9	2,3	3

15.5. КОНТРОЛЬ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С ОСНОВНЫМ МЕТАЛЛОМ

Прочность сцепления покрытий с основой проверяется методом прогрева изделий после нанесения покрытий при температуре, не превышающей температуру отпуска металла, в течение 2—3 ч.

Обычно изделия с покрытиями прогревают при 180—200 °С. В случае изделий из сплавов алюминия эта температура снижается до 100 °С, а из стали ШХ15—до 130—140 °С. Наиболее прогрессивным методом контроля прочности сцепления покрытий с основой является прогрев в вакууме, способствующий обезводороживанию и улучшению сцепления покрытий с основой за счет значительного ускорения процессов диффузии между ними.

15.6. КОНТРОЛЬ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Микротвердость покрытий определяют на приборе ПМТ-3 при нагрузках 0,2 и 0,5 Н.

Антифрикционные свойства покрытий определяют изменением коэффициента трения во времени при определенных условиях. На машине трения МАСТ-1 коэффициент трения измеряют при нагрузке 110 Н и скорости вращения 0,24 мм/с. Среду и температуру устанавливают в соответствии с заданными условиями.

Износостойкость покрытий можно определить по уменьшению массы или по визуальной оценке состояния поверхности всех трущихся деталей. Испытания прекращаются послеработки определенного ресурса или в результате отклонения параметров, установленных при испытании, от нормы. Износостойкость покрытий определяют на машинах МТ-3, МИ-1М, И-47, ЧШМ-3, СМУ-3 и др.

Влияние покрытий на контактную выносливость материала пары трения исследуют на машине МКВ-К при нагрузке 465 Н без замены дисков

по пяти дорожкам на цилиндрическом образце с чередованием вариантов. На каждый вариант покрытия проводят по 10 испытаний. Скорость вращения образцов ~1500 мин⁻¹. Смазка — масло веретенное 3.

15.7. КОНТРОЛЬ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Маслоемкость фосфатных и оксидных покрытий на стали определяют по количеству поглощенного образцом масла и рассчитывают на единицу поверхности.

При определении взвешивают образец после нанесения покрытия, затем его погружают на 5 мин в масло, нагретое до 100 °С. Для этой цели используют веретенное масло или какое-либо другое с температурой вспышки 180 °С.

После пропитки образцы подвешивают на 30 мин до полного стекания масла и снова взвешивают.

Маслоемкость пленок определяют по формуле

$$m_m = (m_{0,п} - m_0)/S,$$

где m_m — маслоемкость фосфатной или оксидной пленки; m_0 — масса образца до пропитки маслом, г; $m_{0,п}$ — масса образца после пропитки, г; S — площадь поверхности образца, м².

Степень наполнения аподно-оксидных пленок на алюминии и его сплавах определяют методом капли. Сущность метода заключается в том, что при нанесении капли краски или масла на наполненную оксидную пленку не должна происходить их адсорбция в поры пленки.

Для определения используют раствор, содержащий 1—2 г/л красителя (зеленого, фиолетового) или масла марок МС-14, МС-20, МН-22 по ГОСТ 21743—76. Каплю красителя или масла наносят на покрытие яе позже, чем через 4 ч после наполнения. Через 5—10 мин ее удаляют фильтровальной бумагой, после чего на оксидной пленке не должно наблюдаться масляного пятна, окрашивание должно отсутствовать или быть едва заметным.

Светостойкость окрашенной органическими красителями анодной пленки из алюминия и его сплавов определяют по изменению первоначальной окраски и оценивают визуально по пятибалльной шкале в сравнении со специальными эталонами по ГОСТ 112—79—65 [17, 23].

Балл . . .	1	2	3	4	5
Изменение окраски . .	Значительное	Заметное	Незначительное	Едва заметное	Отсутствует

При определении светостойкости окраски образцы окрашенного анодированного алюминия приклеивают на доске вместе с полным комплектом образцов — эталонов. Доску выставляют на открытом солнечном месте лицевой стороной на юг под углом 45° к горизонту и покрывают стеклянной рамой. Испытание прекращают, когда образец эталона первого балла выцветает полностью, а эталон пятого балла остается без изменений. Светостойкость окрашенных пленок оценивается сравнением выцветания их и эталонов.

Стойкость окрашенной пленки из алюминия при высоких температурах определяют по результатам 1-ч выдержки образцов в сушильных

шкафах при 150 и 250 °С визуально по сравнению с эталонными образцами.

Степень обесцвечивания окрашенного анодированного алюминия (до уплотнения) определяют визуально сравнением образцов, выдержанных в 30 %-ной азотной кислоте в течение 15 мин, с эталонными образцами.

Для определения степени захвата окрашенных анодных пленок на алюминии используют раствор состава: хлорид натрия 5 г/л, аммиак (25 %-ный) 6 мл/л при 50—60 °С, $\tau=1$ ч. Степень захвата определяется визуально по сравнению с эталонными образцами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхностей металлов. Пер. с чешск. М.: Машиз, 1961. 712 с.
- Бихвалов Г. Т., Биркеан Л. Н., Лабутин В. П. Справочник гальваностегии. М.: Металлургия, 1954. 650 с.
- Прогрессивная технология и оборудование гальванических цехов/Беленский М. А., Голубева А. Д., Зубченко В. Л., Ионов А. Ф. М.: ЦИНИТЭприборостроения, 1975. 57 с.
- Блестящие электролитические покрытия/Под ред. Матулиса Ю. Ю. Вильнюс: Минтис, 1969. 615 с.
- Богорад Л. Я., Кнопова Л. К. Универсальный электролит для анодирования алюминия и его сплавов. Л.: изд. ЛДНТИ, 1978. 25 с.
- Бондарь В. В., Гринид В. В., Павлов В. Н. Электроосаждение двойных сплавов (Итоги науки и техники. Серия электрохимия). Науч. тр. ВИНТИ, М.: ВИНТИ, 1980. Вып. 16. 329 с.
- Бородин Н. Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями. М.: Машиностроение, 1982. 142 с.
- Вайнер И. В., Дасоян М. А. и др. Справочник по защитно-декоративным покрытиям. М.: Л.: Машиз, 1961. 480 с.
- Вайнер Я. В., Дасоян М. А. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1972. 464 с.
- Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
- Вячеславов П. М. Новые электрохимические покрытия. Л.: Машиностроение, 1972. 264 с.
- Вячеславов П. М. Осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
- Вячеславов П. М., Гримхес С. Я., Буркот Г. К. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1970. 248 с.
- Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий. Л.: Машиностроение, 1977. 88 с.
- Гинберг А. М., Федотова Н. Я. Ультразвук в гальванотехнике. М.: Металлургия, 1969. 206 с.
- Гончаренко К. С. Пористое хромирование деталей машин. Москва—Киев, Машиздат, 1960. 171 с.
- Грицаев М. Л. Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения. М.: Легкая индустрия, 1970. 304 с.
- Гримхес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
- Гримхес С. Я. Окисдные и фосфатные покрытия металлов. Л.: Машиностроение, 1978. 104 с.
- Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Т. 25, № 2, 1980. 120 с.
- Ионов Б. И. Очистка металлических поверхностей: пожаробезопасными составами. М.: Машиностроение, 1979. 183 с.
- Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
- Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. Гинберга А. М. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
- Использование декоративно-защитных гальванических покрытий в художественном конструировании. Науч. тр. ВНИИТЭ. М.: ВНИИТЭ, 1969. 186 с.
- Кацер И. М., Петрова О. А., Виткин А. И. — ЖПХ, 1968, т. 41, № 10, с. 230—245.
- Коровин Н. В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М.: Металлургия, 1962. 135 с.
- Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
- Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М.: Металлургия, 1967. 384 с.
- Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
- Макарова Н. А., Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1977. 293 с.
- Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с.
- Молчанов В. Ф. Хромирование в саморегулирующихся электролитах. Киев: «Техника», 1972. 252 с.
- Поплов Л. Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. Л.: Машиностроение, 1975. 264 с.
- Росенблм Г. Б. Эматирование в судовом машиностроении. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
- Сайфулин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.
- Продукция редкометаллической промышленности. Ч. I: Справочник. М.: Цветметинформация, 1968. 64 с.
- Справочник по электрохимии/Под ред. Сухотина А. М./Л.: Химия, 1961. 488 с.
- Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1972. 488 с.
- Халин И. И. Теория и практика фосфатирования металлов. Л.: Химия, 1973. 310 с.
- Черкас М. Б., Богорад Л. Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1978. 104 с.
- Шалгаускас М. И., Вацкялис П.-А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977. 168 с.
- Шлугер М. А. Ускорение и совершенствование хромирования деталей машин. М.: Машиз, 1961. 140 с.
- Электролитические покрытия сплавами: Науч. тр. МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1975. 212 с.
- Яковлевский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальваностегии. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.
- Яковлевский А. М. Травление металлов. М.: Металлургия, 1980. 168 с.
- Яковлевский А. М. Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
- Яковлевский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.

Ампер-час 11
Анодирование твердое (или глубокое) 235
«Аноцвет-350», процесс 250

Блескообразователи, классы 94

Валентность 9
Выносимость контактная порошкового материала, определение 282

Гидрофобизация пленок 264
Грамм-эквивалент 9

Захват окрашенных анодных пленок на алюминии, определение 284
Золото тремучее, получение и растворение в цианиде калия 133
— растворение анодное 133

Износостойкость покрытий, определение 282

Концентрация 9
Кривые поляризации 18
Кулон 11
КЭП абразивные 189
— антифрикционные 188
— жаростойкие 189
— износостойкие 188
— коррозионностойкие 189

«Ликонда» композиции 71
Лужение химическое 207

Маслосмкость покрытий, определение 283
Масса атомная относительная 9
— молекулярная относительная 9
— молярная 9
— покрытия, расчет 17
Медь, свойства 73

Методы контроля покрытий: вихревых токов 274
— в камере коррозионной 278
— тропического климата 278
гравиметрический 274
в солевом тумане 278
заливки раствором 277
капли 267

«Корродкот» 279
Контактных отпечатков 277
«коррозионного колеса» 278
Кулонометрический 273
магнитный 274
маслосмкости 277
металлографический 273
наложения фильтроваляной бумаги 275
нанесения паст 277
погружения 278, 280
прямого измерения 274
радиоактивный 275
смазывания 277
снятия 272
струи 267
струйно-объемный 272
— периодический 267
электромагнитный 274
электрохимический 277
CASS 278
Молера щелевая ячейка 19

Напряжения в электролите 11
Нерста уравнение 17

Обесцвечивание окрашенного анодированного алюминия, определение 284
Обработка вибрационная 27
— виброхимическая 28
Оксидирование кислотное 217
— термическое 219
— электрохимическое 210, 218, 223
Осаждение, продолжительность 17

Патинирование 213
Пленки оксидные некачественные, снятие 221, 225
Подготовка поверхности алюминия к нанесению покрытий 48
— титана, способы 52
Покрытия анодные 19
— антифрикционные, определение свойств 282
— выбор 19
— защитные неметаллические неорганические, определение свойств 279
— катодные 20
Поляризация катодная 18
— концентрационная 18

— кристаллизационная 18
— химическая 18
— электрода 18

Поражение коррозионное, оценка 279

Потенциал стандартный 18
— электродный 17
— электросаждения 18

Приготовление электролитов: анодного окисления (аноирования) 229
железистых хлоридных 123
золотения гексацано-(II)ферратных 135
— кислотных и нейтральных 134
— цианидных щелочных 133
— этилендиаминного 135
индирования 147
вирдирования 145
кадирования кислотных 66
— сульфатноаммониевых 69
— фторборатных 66
— цианидных 67
лужения сульфатных 85
— фторборатных 86
— щелочных 87
меднения аммиачного 83
— гексацано-(II)ферратного 81
— глицератного 83
— пирофосфатных 79
— цианидных 78
— этилендиаминных 81
никелирования сульфатных 93
окрашивания меди 211, 212
осаждения таллия 150
осмирования 146
палладирования 140
платинирования 138
рутения 144
свинцевания 91
серебрения гексацано-(II)ферратных и роданидных 127
— цианидных 125
хромирования сульфатных 117
— тетрагидратных 119
цинкования аммиакомлексо-ных 64
— кислотных 56
— пирофосфатных 61
— цианидных 59
— цинкятных 61
эматирования 242, 243

Раствор молярный 9

— молярный 9
— нормальный 9
— требуемый концентрации, приготовление 10
Растворители органические 28
Растворы обезжиривания электрохимического, требования 37
— смешивание 11
— химического железения 207
— кобальтирования 203
— лужения 207
— меднения 203, 204
— никелирования 199
— палладирования 208
— серебрения 206
— хромирования 208
Ряд напряжений электрохимический 18

Светостойкость окрашенной анодной пленки на алюминии и его сплавах 283
Серебрение из аэрозолей 206
Силикаты, влияние на обезжиривание 31
Способность электролита выравнивающая 19
— кроющая 18
— рассеивающая 18
Степень наполнения анодно-оксидных пленок на алюминии и его сплавах, определение 283
Сульфокрезол, получение 85

Тетрахлорид углерода 29
Тетрахлорэтилен 29
Ток электрический, плотность 11
Трихлорэтилен 29

Углеводороды галогенопроизводные обезжиривающие 29
Удаление некачественных покрытий: кадмиевых 70
— медных 83
— никелевых 104
— оксидных 225
— фосфатных 266
— цинковых 69
Фарадея законы 11
Филда электролизная ячейка 18
Фосфатирование горячее 255

- с использованием препарата «Мажеф» 264
- струйное 257
- ускоренное 255
- холодное 256
- цветное 258
- черное 258
- Фосфаты, влияние на обезжиривание 31

Херринга и Блюма электролиз-
нан ячейка 18
Хладон-113 (трифтортрихлор-
этан) 29

- Хромирование анодно-струйное
113
- в поле ультразвуковом 113
 - в электролите проточном 113
 - насыпью 111
 - с применением импульсного
тока 117
 - — — реверсивного тока 116

Эквивалент электрохимический
17
Электролиты для анодного
окисления 229
Эматалирование 239

Макс Абрамович БЕЛЕНЬКИЙ
Анатолий Федорович ИВАНОВ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Справочник

Редактор издательства А. В. Савенков
Художественный редактор Ю. И. Смургин
Технический редактор М. И. Воскобойникова
Корректоры Г. Ф. Любанова, И. П. Собко

ИБ № 2203

Сдано в набор 06.12.84. Подписано в печать 27.02.85. Т-03559. Формат бумаги 84X108^{1/2}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16,12. Усл. кр.-отт. 15,12. Уч.-изд. л. 22,64. Тираж 9925 экз. Заказ № 88. Цена 1 р. 50 к. Изд. № 0081

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
193887, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обводный пер. д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7